

1902.

N. 2.

# ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GRUBER, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 7. HEFT 2.

DER GANZEN REIHE 812. BANDES 2. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. HÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND HERAUSGEBERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.



LEIPZIG, 1902.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 30 M.*

*(Ausgegeben am 7. Februar 1902.)*

# Inhalt.

	Seite
1. A. Wehnelt. Ueber die Verteilung des Stromes an der Oberfläche von Kathoden in Entladungsröhren . . . . .	287
2. Franz Möller. Eine zur Untersuchung der Dichte ausserst verdünnter Lösungen geeignete Form des Dilatometers . . . . .	256
3. E. H. Stevens. Ueber die Schallgeschwindigkeit in Luft bei gewöhnlicher und bei hoher Temperatur und in verschiedenen Dämpfen . . . . .	285
4. G. C. Schmidt. Ueber die chemischen Wirkungen der Kathodenstrahlen . . . . .	321
5. Robert Fellingner. Bestimmung der Dielektricitätsconstanten von Krystallen im homogenen elektrischen Felde . . . . .	333
6. Alfred Deniset. Zur mathematischen Behandlung des zweiten Hauptsatzes . . . . .	353
7. H. Andriessen. Ladungsströme bei Wechselstrom . . . . .	369
8. Ludwig Matthiessen. Von der astigmatischen Strahlenbrechung in einer Vollkugel bei schiefer Incidenz und von den adjungirten Fixpunkten . . . . .	381
9. M. Planck. Ueber die Natur des weissen Lichtes . . . . .	390
10. Eduard Biecke. Zur Bewegung eines elektrischen Teilchens in einem constanten elektromagnetischen Felde . . . . .	401
11. Alexander v. Kalecsinsky. Ueber die ungarischen warmen und heissen Kochsalzseen als natürliche Wärmeaccumulatoren, sowie über die Herstellung von warmen Salzseen und Wärmeaccumulatoren . . . . .	408
12. J. Stark. Ueber Ionisirung von Gasen durch Ionenstoss . . . . .	417
13. Alfred Kalähne. Ueber die Benutzung stehender Capillarwellen auf Flüssigkeiten als Beugungsgitter und die Oberflächenspannung von Wasser und Quecksilber . . . . .	440
14. F. Kiebitz. Berichtigung . . . . .	476

Manuscripte sind an den Herausgeber, Professor Dr. P. Drude, zu senden. Seine Adresse ist Glessen, Nahrungsberg 8.

Es wird gebeten, die Manuscripte druckfertig einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweiteriger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.







# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 7.

### 1. Ueber die Verteilung des Stromes an der Oberfläche von Kathoden in Entladungsröhren<sup>1)</sup>; von A. Wehnelt.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen.)

Evacuirt man ein Entladungsrohr mit metallischen inneren Elektroden, so treten an der Kathode der Reihe nach die bekannten Erscheinungen auf. Der anfänglich kleine Glimmlichtfleck auf der Kathode dehnt sich mit abnehmendem Drucke immer mehr aus, bis schliesslich die ganze Kathode vom Glimmlicht bedeckt ist. Bei weiterer Evacuation vergrössert sich dann der anfänglich schmale, dunkle Kathodenraum immer mehr. Gleichzeitig findet bei Kathoden, die aus den Querschnitt eines cylindrischen Entladungsröhres fast ausfüllenden, senkrecht zur Axe stehenden, ebenen Metallscheiben bestehen, noch eine Zusammendrängung der Canal- und Kathodenstrahlen zu einem immer dünner werdenden Bündel statt.

Diese ungleichförmige Bedeckung der Kathodenflächen mit sichtbaren Gebilden veranlasste mich zu untersuchen, ob der Stromabfluss durch die Oberfläche der Kathoden entsprechend ungleich ist, oder ob unabhängig von den sichtbaren Gebilden der Strom gleichförmig durch die ganze Oberfläche der Kathode fliesst.

#### I. Stromverteilung an nicht völlig vom Glimmlicht bedeckten Kathoden.

Evacuirt man ein Rohr mit drahtförmiger Kathode, so bildet das Glimmlicht (*g*) entweder eine kleine leuchtende Kuppe am Ende des Drahtes, oder sitzt ringförmig an irgend einer

1) I. Teil der Erlanger Habilitationsschrift des Verfassers. In kurzem Auszug veröffentlicht in der Physik. Zeitschrift 2. p. 334—339. 1901.

Stelle der Drahtkathode, wie Fig. 1 es zeigt. Zur Entscheidung der Frage, ob der Strom nur durch den vom Glimmlicht bedeckten Teil oder durch die gesamte Oberfläche fließt, diente die in Fig. 2 skizzierte Anordnung.



Fig. 1.

Die Kathode besteht aus einem dünnen Messingrohr  $K_1$  (0,5 cm Durchmesser), durch die wohl isoliert ein dünner Messingdraht  $D$  durchgeführt ist. Am Ende des dünnen Messingdrahtes  $D$  ist ein vorn abgerundetes Stück stärkeren Messingdrahtes vom gleichen Durchmesser wie das Rohr angeschraubt. Die ganze Kathode verhält sich dann wie eine einheitliche Drahtelektrode, jedoch können der vordere sowie der hintere Teil ( $K_1$  und  $K_2$ ) getrennt durch Galvanometer zur Erde abgeleitet werden. Als Anode diente  $A_1$ , wenn das Glimmlicht auf  $K_1$ ,  $A_2$ , wenn es auf  $K_2$  aufsitzte sollte.

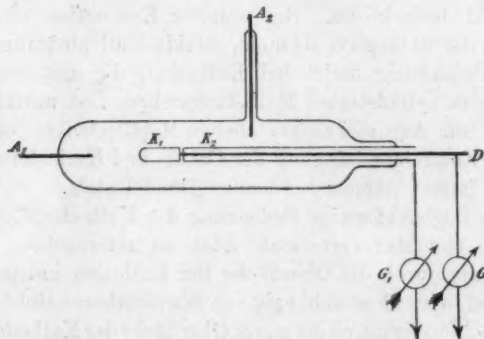


Fig. 2.

Der mit einer Hochspannungsaccumulatoren-batterie ausgeführte Versuch ergab, dass stets nur durch den Teil der Kathode ein nachweisbarer Strom floss, auf dem das Glimmlicht aufsass. War  $A_1$  Anode und befand sich demgemäss das Glimmlicht nur auf  $K_1$ , so ging, wenn das Glimmlicht bei Erhöhung der Stromstärke sich weiter über die Kathode erstreckte, erst dann Strom durch  $K_2$ , wenn das Glimmlicht sichtbar auch  $K_2$  zu bedecken begann.

Das Glimmlicht, mag dasselbe am Ende oder sonstwo am Drahte haften, ist an seinem Rande nicht scharf begrenzt, sondern der dunkle Kathodenraum wird deutlich nach seinen Grenzen<sup>1)</sup> zu grösser, wie es Fig. 1 deutlich zeigt. Dieselbe Erscheinung tritt, wie Hr. G. Wiedemann<sup>2)</sup> zuerst gezeigt hat, auch an kreisförmigen, ebenen Kathoden ein. Der mittlere Teil des Glimmlichtes liegt der Kathode wesentlich näher an, als die Randteile, wie Fig. 3 zeigt. Nach neueren Versuchen dürfte sich eine einfache Erklärung für diese Erscheinung geben:

Vermindert man bei einer vollständig bedeckten Elektrode die Stromstärke, so wächst die Länge des Hittorfschen dunklen Kathodenraumes, wie eingehende demnächst zu veröffentlichende Versuche von Hrn. Hehl im Erlanger Institut gezeigt haben. Es ist nun höchst unwahrscheinlich, dass die Stromdichte an der Grenze  $g$  (Figg. 1 u. 3) des Glimmlichtes plötzlich auf Null fällt, sondern wahrscheinlich geht dieselbe allmählich in Null über. Dementsprechend muss auch die Dicke des dunklen Kathodenraumes an der Grenze des Glimmlichtes grösser als in der Mitte sein.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei ebenen, kreisförmigen, den Querschnitt eines cylindrischen Entladungsröhres fast ausfüllenden Kathoden der Gesamtstrom im Entladungsröhr durch die vom Glimmlicht bedeckten Teile abfliesst, oder ob auch die unbedeckten Teile an der Stromableitung teilnehmen, diente eine Kathode  $K$ , die aus einer centralen, runden Scheibe  $S$ , Fig. 4, und einem, dieselbe eng umschliessenden, jedoch von ihr isolirten concentrischen Ring  $R$  bestand. Scheibe und Ring besaßen getrennte voneinander isolirte Zuleitungen und waren auf ein Glimmerblatt aufgekittet, das die hinter der Kathode liegenden Teile (Fig. 5) vor Entladungen schützte. Die Oberfläche der Scheibe  $S$  betrug  $1,96 \text{ cm}^2$ , die des Ringes  $6,33 \text{ cm}^2$ , das Verhältniss der Oberflächen also  $R/S = 3,3$ .

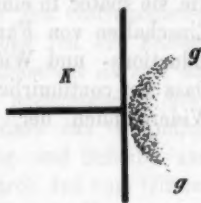


Fig. 3.

1) O. Lehmann, Die elektr. Lichtersch. od. Entladungen, p. 305 u. Tafel III. Fig. 1a-f; Wied. Ann. 56. p. 328. 1896.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 146. p. 392, 1872; Pogg. Ann. 158. p. 270 u. 271. 1876.

Mit Hilfe eines Quecksilbercommutators *C* konnte ein Galvanometer *G* sowohl in die eine, als auch in die andere der die Elektroden mit der Erde verbindenden Leitungen geschaltet werden (Fig. 5). Die Empfindlichkeit des benutzten Galvanometers war in den meisten Fällen  $= 1,98 \times 10^{-6}$  Amp. pro Sct. Im anderen Zweige befand sich eine Spule *W* von genau derselben Grösse und Windungszahl wie die Galvanometerspule.

Diese Anordnung wurde benutzt, damit bei Oscillationen, wie sie später in einigen Fällen von selbst auftraten oder durch Einschalten von Funkenstrecken erzeugt wurden, die Selbstinductions- und Widerstandsverhältnisse die gleichen waren. Dass bei continuirlich fliessendem Strome Unterschiede in den Widerständen der Stromverzweigung keine Rolle spielten,

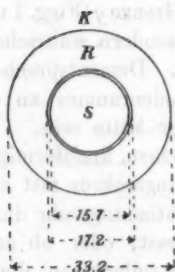


Fig. 4.

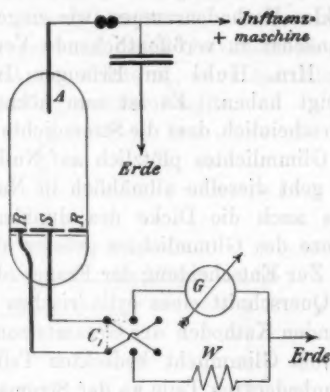


Fig. 5.

zeigte das völlige Ausbleiben einer Aenderung der Stromverhältnisse beim Einschalten von 100000 Ohm in den einen Zweig.

Diese nur bei Anwendung von Aluminiumelektroden stark ausgeprägten Oscillationen verdanken ihren Ursprung stets geringen Verunreinigungen der Oberfläche. Ein Reinigen mit feinem Smirgelpapier nützt nichts. Die Oberfläche nimmt eine schmutziggraue Farbe an und so behandelte Kathoden geben zu starken Oscillationen Veranlassung. Abfeilen des Aluminiums mit einer sauberen Schlichtfeile wirkt schon besser. Am vorteilhaftesten erwies sich jedoch stets ein Blankschaben des Aluminiums mit einem scharfen Radirmesser. Bei derart be-



handelten Kathoden habe ich bei keinem Druck, bei dem nicht schon infolge des hohen Entladungspotentialos Oscillationen auftreten mussten, solche erhalten.

Als Stromquelle diene zum Teil eine 20 plattige Influenzmaschine, zum Teil auch eine Hochspannungsbatterie von 1800 Accumulatoren mit 3600 Volt Spannung.

Evacuirt man das Rohr soweit, dass nur ein kleiner Glimmlichtfleck auf der Kathode vorhanden ist, so wandert bekanntlich der Fleck hin und her; die Ausschläge des Galvanometers zeigen, dass *der Strom stets durch denjenigen Teil der Kathode (R oder S) abfliesst, auf dem gerade das Glimmlicht aufsitzt und dass der vom Glimmlicht freie Teil keinen nachweisbaren Strom führt.* Vermindert man den Druck so, dass das Glimmlicht eine grössere Fläche einnimmt, und Ring und Scheibe zum Teil bedeckt, so fliesst stets mehr Strom durch den vom Glimmlicht auf einer grösseren Fläche bedeckten Teil der Kathode. *Bei gerade völliger Bedeckung der Kathode ist das Verhältnis des „Ringstromes“ zum „Scheibenstrom“ gleich 3,4, während das der Oberflächen von Ring zu Scheibe gleich 3,3 ist. Die Stromdichte auf der Kathode ist also, falls sie gerade völlig bedeckt ist, überall die gleiche.*

## II. Die Verteilung des Stromes an der Oberfläche von völlig bedeckten, ebenen Kathoden.

Während die eben besprochenen Versuche sich auf noch nicht völlig oder gerade nur völlig bedeckte Kathoden, also auf den normalen Zustand, bezogen, so sind im Folgenden Versuche über die Stromverteilung bei tieferen Drucken, d. h. bei anormalen Zuständen, mitgeteilt.

Bei dem Auspumpen von cylindrischen Entladungsröhren mit fast den Querschnitt ausfüllenden kreisförmigen, senkrecht zur Axe stehenden Kathoden beobachtet man, dass das bei hohen Drucken den ganzen Querschnitt der Kathode bedeckende Canal- und Kathodenstrahlenbündel mit abnehmendem Drucke sich mehr und mehr zusammenzieht, sodass bei sehr tiefen Drucken nur noch eine punktförmige Ansatzstelle der Strahlenbündel auf der Kathode wahrzunehmen ist.

Um zu entscheiden, ob nur diejenigen Teile der Kathode, auf denen die Ausgangsstelle der Strahlenbündel sichtbar ist, die Stromführung übernehmen, die von sichtbaren Strahlen

freien Stellen hingegen keinen Strom abführen, diente das früher benutzte Rohr (Fig. 4, p. 240) mit der aus Ring und Scheibe zusammengesetzten ebenen Kathode (Fig. 3, p. 239).

Bei verschiedenen Drucken wurde durch Umlegen des Commutators das Galvanometer nacheinander in die vom Ring *R* oder von der Scheibe *S* kommende Leitung gelegt. Die folgende Tabelle enthält die bei abnehmendem Druck beobachteten Stromstärken in Scalenteilen des benutzten Galvanometers. Ein Scalenteil entsprach  $1,98 \times 10^{-6}$  Amp., die Summe von „Scheiben und Ringstrom“ ist stets angenähert die gleiche, da die Influenzmaschine eine vom äusseren Widerstande nahezu unabhängige Strommenge liefert.

Strom durch		Summe	Bemerkungen
Scheibe	Ring		
28	95	125	Ganze Kathode bedeckt.
43	88	131	{ Weniger als $\frac{1}{2}$ des Ringes bedeckt.
101	21	122	{ Ganz schmale Zone des Ringes bedeckt.
(140)	{ Strom in umgekehrter Richtung	—	{ Ring ganz frei. Starke, unruhige Entladung im Rohr.
127	0	127	{ Ganz dünnes Bündel in der Mitte der Scheibe.

Aus der Tabelle folgt:

1. Wie schon vorher gezeigt wurde, ist bei völliger Bedeckung der Kathode das Verhältnis der Stromstärken, die durch Ring und Scheibe abfliessen, gleich 3,4, das Verhältnis ihrer Oberflächen gleich 3,3, d. h. die Stromdichte ist an allen Stellen der Kathode die gleiche.

2. In demselben Maasse, wie sich das sichtbare Strahlenbündel an der Kathode nach der Mitte zusammenzieht, wird der „Ringstrom“ schwächer, bis schliesslich bei sehr tiefen Drucken, wo das Canal- und Kathodenstrahlenbündel nur noch ganz dünn sind, der innere Teil der Kathode allein die Stromführung übernimmt, d. h. es fliesst nur durch diejenigen Stellen der Kathode Strom ab, die von der sichtbaren Ansatzstelle der Strahlenbündel bedeckt sind.

Bei einem gewissen, je nach den Verhältnissen wechselnden Drucke, traten aus den oben erwähnten Ursachen im Rohre

plötzlich starke Oscillationen auf. Der „Scheibenstrom“ war hierbei stärker, als der gesamte von der Influenzmaschine gelieferte Strom, während ein schwacher entgegengesetzt gerichteter Strom durch den Ring floss, sodass sich die äusseren Teile der Kathode den centralen Teilen gegenüber wie eine Anode verhielten.

Um die Stromverteilung beim Auftreten dieser Oscillationen näher zu untersuchen, wurde eine Leydener Flasche angeschaltet, oder auch eine Funkenstrecke mit und ohne Anschaltung der Leydener Flasche vorgeschaltet. Fig. 5 zeigt die Schaltung. Durch Herstellung der punktiert gezeichneten Verbindungen in Fig. 4 am Commutator konnte der Gesamtstrom der Influenzmaschine durch das Galvanometer geleitet werden. Das Rohr wurde nun so weit ausgepumpt, dass zuerst ein stetiger Strom dasselbe durchfloss. Hierauf wurde der Druck so regulirt, dass möglichst starke Oscillationen auftraten. In beiden Fällen wurden einmal ohne und dann mit Leydener Flasche am Rohr die Stromverteilung gemessen. Nachstehende Tabellen enthalten die Resultate:

#### I. Strom continuirlich.

##### A. Ohne Leydener Flasche an dem Rohr betrug:

Der Gesamtstrom	$J = 67$ Sct.
„ Scheibenstrom $i_s$	$= 67$ „
„ Ringstrom $i_r$	$= 0$ „
<hr/>	
$i_s + i_r$	$= 68$ Sct. $\sim J$ .

##### B. Mit Leydener Flasche betrug:

Der Gesamtstrom	$J = 79$ Sct.
„ Scheibenstrom $i_s$	$= 75$ „
„ Ringstrom $i_r$	$= 2$ „
<hr/>	
$i_s + i_r$	$= 77$ Sct. $\sim J$ .

#### II. Strom discontinuirlich.

##### A. Ohne Leydener Flasche an dem Rohr betrug:

Der Gesamtstrom	$J = 76$ Sct.
„ Scheibenstrom $i_s$	$= 110$ „
„ Ringstrom $i_r$	$= - 33$ „
<hr/>	
$i_s + i_r$	$= 72$ Sct. $\sim J$ .

##### B. Mit Leydener Flasche betrug:

Der Gesamtstrom	$J = 74$ Sct.
„ Scheibenstrom $i_s$	$= 191$ „
„ Ringstrom $i_r$	$= - 119$ „
<hr/>	
$i_s + i_r$	$= 72$ Sct. $\sim J$ .

Ähnliche Erscheinungen ergaben sich bei Vorschaltung einer Funkenstrecke.

Die Tabellen zeigen, dass bei discontinuirlichem Strome die Stromverteilung eine wesentlich andere als bei continuirlichem Gleichstrom ist. Während sich in diesem Falle der Strom genau im Verhältnis der von der sichtbaren Ansatzstelle der Strahlenbündel bedeckten Flächen zwischen Ring und Scheibe teilt, *führt in jenem Falle Ring und Kathode Ströme nicht nur verschiedener Richtung, sondern von diesen Strömen kann sowohl einer als auch beide numerisch einen grösseren Wert als der unverzweigte Strom haben. Rechnet man hingegen den in umgekehrter Richtung fliessenden Strom negativ, so zeigt die Summe denselben Wert wie der Hauptstrom.* Dass wirklich ein Strom in einer der normalen Stromrichtung entgegengesetzten Richtung durchfliesst, ist deutlich an dem, an den Randpartien (Ring) der Kathode auftretenden positiven Lichterscheinungen zu erkennen.

Sowohl bei gewöhnlichem Wechselstrom, als auch bei Gleichstrom kommen Fälle<sup>1)</sup> vor, in denen bei einer Stromverzweigung in jedem Zweige der Strom stärker ist, als der Hauptstrom. Die algebraische Summe beider Ströme ist jedoch natürlich stets gleich dem Hauptstrom.

Die vorhergehenden Versuche haben die Art der Stromverteilung an Kathoden bei ungestörtem Verlauf der Entladungserscheinungen ergeben. Zur Prüfung des Resultates, dass der Strom stets durch diejenigen Teile der Kathode abfliesst, die von der sichtbaren Ansatzstelle der Strahlenbündel bedeckt sind, wurde einmal die Ansatzstelle mit einem Magnet von aussen und einmal durch Deflection<sup>2)</sup> von innen an andere Stellen der Kathode getrieben.

Lässt man nämlich ein starkes *Magnetfeld auf Kathodenstrahlen* wirken, so sieht man, dass, wie die Herren E. Wiedemann und H. Ebert<sup>3)</sup> beobachteten, die Ansatzstelle der

1) E. Breisig, Beibl. 24. p. 71. 1900; Elektrotechn. Zeitschr. 20. p. 521 u. 522. 1899.

2) Vgl. P. Villard, Les Rayons cathodiques Scientia 1900; Phys. Mathématique Nr. 10. p. 92. (Georges Carré u. C. Naud, Éditeurs.)

3) E. Wiedemann u. H. Ebert, Sitzber. d. phys.-med. Soc. Erlangen p. 38. 1891.

Canal- und Kathodenstrahlen auf der Kathode verschoben und zu einem länglichen Oval deformirt wird. Nach den oben erhaltenen Resultaten muss auch hierbei die Stromverteilung eine andere werden, als ohne Magnet. In der That zeigt sich bei Anwendung einer aus zwei voneinander isolirten halbkreisförmigen Aluminiumplatten bestehenden Elektrode, dass der Strom durch Einfluss eines starken Magnetfeldes zum weitaus grössten Teil durch diejenige Hälfte ging, welche in Richtung der Ablenkung der Ansatzstelle der Canal- und Kathodenstrahlen lag.

Führt man in den dunklen Kathodenraum Isolatoren oder Leiter hinein, so entsteht, wie bekannt<sup>1)</sup>, auf der Kathode in der Canalstrahlenschicht ein stark verbreiteter Schatten des

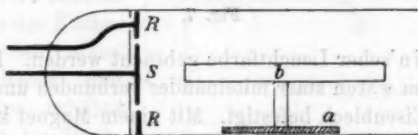


Fig. 6.

Körpers, d. h. die Canal- bez. Kathodenstrahlen und mit ihnen ihre Ansatzstellen auf der Kathode werden auseinander gedrängt bez. verschoben. Nähert man z. B. in dem schon vorher benutzten Rohre (Figg. 4 und 5, p. 240) einen auf einem Stückchen Eisenblech *a* befestigten Glasstab *b* axial der Mitte der Kathode, so bildet die Ansatzstelle auf der Kathode einen Ring zwischen dem Glasstab und den Rohrwandungen. Die Dicke des Glasstabes *b* (Fig. 6) wurde so gewählt, dass er bei dem Drucke, bei dem der ganze Strom durch die Scheibe *S* ging, die Ansatzstelle der Strahlen von der Scheibe herunter völlig auf den Ring *R* drängte. Das Galvanometer zeigte, dass in der That nun der Strom nicht mehr durch die Scheibe, sondern durch den Ring abfloss.

Das Ergebnis der vorhergehenden Versuche veranlasste mich ferner zu untersuchen, ob die Kathodenstrahlen<sup>2)</sup> auch nur von der sichtbaren Stelle auf der Kathode ausgingen, oder

1) A. Wehnelt, Wied. Ann. 67. p. 425. 1899; P. Villard. l. c. p. 92.

2) Vgl. auch weiter unten.

ob sie ihren Ursprung auf der ganzen Fläche der Kathode haben. Zu diesem Zwecke wurde ein cylindrisches Rohr mit einer kreisförmigen Kathode  $K$  so weit ausgepumpt, dass nur ein dünnes Canal- und Kathodenstrahlenbündel sichtbar war. In den Gang der Strahlen konnten drei unter sich parallele senkrecht zur Rohraxe stehende Drähte  $D_1$ ,  $D_2$  und  $D_3$ , die in Fig. 7 durch die schwarzen Punkte  $a$  und  $b$  bezeichnet sind, mit einem in geringem Abstand  $c$  dahinter befindlichen Schirme  $S$



Fig. 7.

mit Balmain'scher Leuchtfarbe gebracht werden. Drähte und Leuchtschirm waren starr miteinander verbunden und auf einem Stückchen Eisenblech befestigt. Mit einem Magnet konnte diese Vorrichtung von aussen in dem Rohr verschoben werden.

Es wurden zwei Messungen im Abstände  $d = 7$  cm und  $d = 5,2$  cm von der Kathode ausgeführt. Der Abstand  $a$  der Drähte  $D_1$ ,  $D_2$  war  $= 0,72$  cm, derjenige  $b$  von  $D_2$  und  $D_3$   $= 0,6$  cm. Der Abstand  $c$  der Drähte von dem Schirm  $S$  war  $= 5$  cm.

	$d$	$e$	$f$
I	7 cm	1,22 cm	1,33 cm
II	5 cm	1,07 cm	1,16 cm

$e$  und  $f$  bedeuten die Abstände der Schatten auf dem Schirm. Bezeichnet man mit  $x$  diejenige Strecke, um die der aus der Lage der Schatten berechnete Schnittpunkt der Kathodenstrahlen vor oder hinter der Kathodenoberfläche liegt, so erhält man folgende vier Werte für  $x$ :

$$x_1 = 0 \text{ cm}, \quad x_2 = -0,6 \text{ cm}, \quad x_3 = 0,7 \text{ cm}, \quad x_4 = 0,1 \text{ cm}.$$

Der Versuch zeigt deutlich, dass der punktförmige leuchtende Fleck auf der Kathode auch die Ausgangsstelle der Kathodenstrahlen darstellt, denn die geringe und auch im Vorzeichen wechselnde Grösse von  $x$  ist auf geringe Messfehler zurückzuführen.



*Es ist also diejenige Stelle, durch die der Strom in die Kathode eintritt, die Ursprungsstelle der Kathodenstrahlen.*

### III. Stromverteilung an der Oberfläche von gekrümmten Kathoden.

Bei gekrümmten Kathoden erscheinen die aus dem Innenraum tretenden Kathodenstrahlen wesentlich heller als die von den Aussenwänden ausgehenden. Man gewinnt den Eindruck, als ob aus dem Hohlraum mehr Kathodenstrahlen austreten, als aus den Aussenwänden. Ob diese Thatsache auf einer grösseren Stromdichte an dem Innenraum beruht, oder ob durch secundäre Umstände (Deflection) ein Zusammendrängen der Kathodenstrahlen auf einen kleineren Raum und dadurch eine erhöhte Sichtbarkeit der Strahlen veranlasst wird, soll in Folgendem untersucht werden. Es wurden Hohlelektroden verschiedener Form, bei denen Innen- und Aussenwände sorgfältig voneinander isolirt und mit getrennten zur Erde führenden Leitungen versehen waren, benutzt.

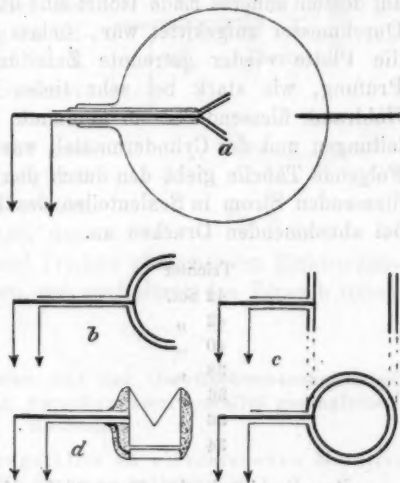


Fig. 8.

Ein Galvanometer konnte nach der schon oben benutzten Anordnung sowohl in die eine, als auch die andere Ableitung zur Erde geschaltet werden. Zur Vermeidung des Einflusses der Rohrwände befanden sich die Elektroden (Kathoden) stets im Mittelpunkt einer grossen kugelförmigen Röhre (Fig. 8 a) von ca 15 cm Durchmesser. Die von mir benutzten Kathoden hatten die in der Fig. 8 a—c dargestellten Formen.

Bei den Elektroden, Fig. 8 a—c, war die Stromstärke, die durch den Innenraum floss („Innenstrom“), stets gleich der, welche durch die Aussenfläche floss („Aussenstrom“), sobald

das Glimmlicht die Elektrode vollkommen bedeckte. An der Erscheinung änderte sich nichts bis zu relativ grossen Dunkelräumen. Wurde jedoch der Druck so weit erniedrigt, dass lebhaftes Fluorescenz an den Glaswänden auftrat, so wurde bei all diesen Elektroden die Entladung zum grössten Teil aus dem inneren Hohlraum herausgedrängt, sodass schliesslich der Innenstrom schwächer wurde als der Aussenstrom.

Eine Elektrode von der Form Fig. 8 d, bestehend aus einem Vollcylinder, der an einem Ende conisch ausgebohrt und auf dessen anderes Ende isolirt eine dünne Platte von gleichem Durchmesser aufge kittet war, sodass der Cylinder sowohl als die Platte wieder getrennte Zuleitungen hatten, diente zur Prüfung, wie stark bei sehr tiefen Drucken der durch den Hohlraum fliessende Strom abnimmt. Alle Teile, wie die Zuleitungen und der Cylindermantel, waren mit Siegellack isolirt. Folgende Tabelle giebt den durch den Trichter und die Fläche fliessenden Strom in Scalenteilen des benutzten Galvanometers bei abnehmenden Drucken an.

Trichter	Fläche
42 Set.	26 Set.
42 "	26 "
40 "	28 "
38 "	32 "
36 "	33 "
36 "	33 "
34 "	34 "

*Das Verhältnis der Stromstärken bei höheren Drucken, aber vollständiger Bedeckung der ganzen Elektrode, war gleich 1,6, dasjenige der Flächen war gleich 1,68. Ersteres ist also gleich dem letzteren. Bei tieferen Drucken nähert sich das Verhältnis der Stromstärken mehr und mehr der Einheit, sodass schliesslich nur noch die Oeffnungsfläche von Hohlkathoden für die Stromführung in Betracht kommt. Die Hohlelektrode verhält sich dem Strome gegenüber bei tiefen Drucken so, als ob die Höhlung nicht vorhanden, sondern nur eine Platte von gleichem Querschnitt wie die Oeffnung vorhanden wäre. Die grössere Helligkeit der Kathodenstrahlen, die aus Hohlelektroden kommen, hat also nicht ihre Ursache in einer stärkeren Stromzufuhr zu diesem Teile, sondern nur in einem stärkeren Zusammendrängen der Kathodenstrahlen durch Deflection.*

Die Erklärung dieser auf den ersten Blick befremdlichen Thatsache ergibt sich sehr einfach, wenn man annimmt, dass durch die Flächeneinheit an der Grenze zwischen Glimmlicht und dunklen Kathodenraum an jeder Stelle die gleiche Elektrizitätsmenge zur Kathode fließt. Betrachtet man nämlich bei etwas tieferen Drucken die Grenze des dunklen Kathodenraumes (Fig. 9), so sieht man, dass dieselbe über der trichterförmigen Oeffnung der Kathode fast völlig eben ist, d. h. dass die Begrenzungsflächen zwischen Glimmlicht und dunklen Kathodenraum bei Fläche und Trichter gleich gestaltet und gleich gross sind. Hieraus folgt aber dann der obigen Annahme nach, dass auch die durch Fläche und Trichter abfliessenden Elektrizitätsmengen gleich sein müssen, was auch durch den Versuch vollauf bestätigt wird.

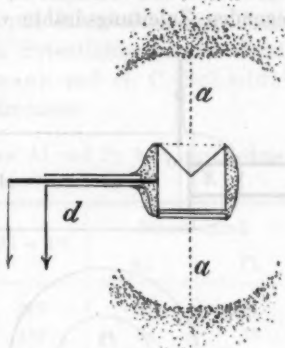


Fig. 9.

#### IV. Einfluss des Materiales und der Oberflächenbeschaffenheit auf die Stromverteilung zwischen zwei parallel geschalteten Kathoden.

##### a) Einfluss des Kathodengefälles an verschiedenen Metallen auf die Stromverteilung.

Es wurde untersucht, ob das nach Hrn. E. Warburg<sup>1)</sup> bei verschiedenen Metallen verschiedene Kathodengefälle einen Einfluss auf die Stromverteilung in Entladungsröhren hat, deren Kathoden aus zwei verschiedenen Metallen bestehen.

In einem Entladungsrohr, Fig. 10, befand sich eine aus zwei halbkreisförmigen Platten zusammengesetzte Kathode (K). Der Durchmesser derselben war wesentlich geringer als der des Entladungsrohres, um den Einfluss der Rohrwandungen zu vermeiden. Die beiden aus verschiedenem Metall bestehenden Platten (z. B. Pt und Al) waren durch einen dünnen

1) E. Warburg, Wied. Ann. 31. p. 545--594. 1887.

Glimmerstreifen sorgfältig voneinander isolirt und besaßen getrennte Zuleitungen. Unmittelbar hinter der Kathode befand sich eine grosse, den ganzen Querschnitt des Entladungsrohres ausfüllende Glimmerscheibe, um die hinter der Kathode liegenden Zuleitungsdrähte vor dem Strome zu schützen. Un-

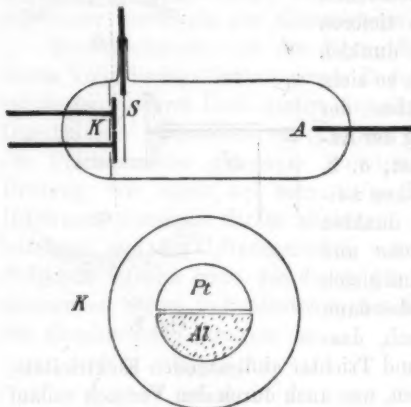


Fig. 10.

gefähr 8 mm vor der Kathode befand sich eine Platinsonde (*S*), welche die Mitte des Rohres durchsetzte und parallel zur Trennungslinie der beiden Platten verlief. (In der Figur ist, um eine Darstellung in einer Zeichnung zu ermöglichen, die Kathode um 90° gedreht gezeichnet.) Die eine Kathodenhälfte bestand stets aus einer blanken Platinplatte, die andere der Reihe nach aus Aluminium, Eisen, Zink, Kupfer und Silber. Die Erdleitung jeder der beiden Kathodenhälften konnte, wie oben schon gesagt, an ein Galvanometer geschaltet werden.

Ich theile ausführlich nur diejenigen Resultate mit, die ich mit einer Kathode, bestehend aus Platin und Aluminium, in Wasserstoff erhalten habe. Aluminium wurde gewählt, da sein Kathodengefälle in Wasserstoff nach Warburg<sup>1)</sup> sehr stark von dem des Platins verschieden ist und daher die stärksten Unterschiede zeigte. Magnesium, das ein noch geringeres Kathodengefälle als Aluminium besitzt, stand mir nicht zur Verfügung. Bei allmählich abnehmendem Drucke wurden die Kathodengefälle der Metalle einzeln und dann zusammen und von dem Augenblick an, wo die Entladung durch beide Platten ging, der durch jede Hälfte der Kathode fließende Strom gemessen.

1) E. Warburg, l. c.

Folgende Tabelle enthält für die Versuche in Wasserstoff in der ersten Columnne den Druck in Millimetern (Hg), in den drei folgenden Columnnen die Kathodengefälle von Aluminium und Platin allein und von beiden zusammen. Die fünfte und sechste Columnne enthalten die durch Aluminium und Platin fließenden Stromstärken. Zu den Potentialmessungen diente ein von den Herren E. Wiedemann und G. C. Schmidt<sup>1)</sup> modificirtes Warburg'sches Elektrometer.

Kathodengefälle und Stromverteilung an Al und Pt bei verschiedenen Drucken.

Druck	Kathodengefälle		Al + Pt	Strom durch	
	Al	Pt		Al	Pt
0,15	(652)*	>(700)*	647	81	51
0,4	475	557	458	84	43
0,6	395	510	380	89	36
0,78	348	480	342	93	33
1,1	302	416	302	105	0
1,8	282	353	266	—	—
2,1	277	342	258	—	—
3,5	269	329	255	—	—

Aus der Tabelle gehen folgende Resultate hervor:

1. Besteht eine Kathode aus zwei Metallen, welche verschiedenes Kathodenpotential besitzen, so richtet sich das gesamte Kathodengefälle nach dem Metall, welches das niedrige Gefälle hat.

2. Der Strom teilt sich in der Art, dass wenigstens bei höheren Drucken der weitaus grösste Teil durch das Metall mit dem kleineren Kathodengefälle fließt. Bei niederen Drucken und grösseren Dunkelräumen verschwindet der Unterschied mehr und mehr. Dies hat wohl seine Ursache darin, dass bei grossen Dunkelräumen der Einfluss des Elektrodenmaterials weniger zur Geltung kommt, d. h. der procentuale Einfluss des Potential-sprunges an der Kathode selbst verschwindet dem grossen anormalen Gefälle gegenüber. Die bei dem Druck 0,15 mm Hg angegebenen Potentiale stellen nicht das Gesamtgefälle der Kathode dar, weil bei so niederem Druck der dunkle Kathodenraum weit über die Sonde hinaus gewachsen war.

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 68. p. 314. 1898.

Die übrigen untersuchten Metalle zeigten qualitativ dasselbe Verhalten, gaben hingegen quantitativ geringere Unterschiede, da ihre Kathodengefälle nicht so stark von dem des Platins abweichen, wie das des Aluminiums. Als Beispiel führe ich noch Messungen von Platin und Eisen und Platin und Blei in Wasserstoff und in Luft an.

## Pt und Fe in H.

Druck		0,6	0,34	0,2
Strom durch	Pt	51	59	62
	Fe	74	64	62

## Pt und Fe in Luft.

Druck		0,2	0,1	0,06
Strom durch	Pt	27	33	31
	Fe	35	35	32

## Pt und Pb in H.

Druck		0,7	0,37	0,2	0,1
Strom durch	Pt	34	35	38	38
	Pb	44	42	40	38

## Pt und Pb in Luft.

Druck		0,26	0,14	0,1	0,013
Strom durch	Pt	38	38	36	35
	Pb	32	35	35	35

Die Metalle wurden, wie erwähnt, in elektrolytisch entwickeltem *Wasserstoff* untersucht, da nach Warburg in diesem Gase die Unterschiede im Kathodengefälle besonders ausgeprägt sind. Messungen in reinem *Stickstoff* zeigten dasselbe Verhalten, jedoch, den geringeren Unterschieden im Kathodengefälle entsprechend, auch geringere Unterschiede in der Stromführung. Die Stromverteilung zwischen Pt und Pb ist im Wasserstoff ihren Kathodengefällen entsprechend, in Luft dagegen umgekehrt. Allerdings sind die Unterschiede hier so



gering, dass sie auch durch Zufälligkeiten veranlasst sein können. Dass die Potentiale höher sind, als die von Warburg angegebenen, hat seine Ursache in einer geringen Verunreinigung des Gases. Sehr wichtig war es, die Elektroden rein und blank zu benutzen, da sonst stark schwankende Resultate auftraten. Besonders machten sich derartige Unreinigkeiten beim Aluminium<sup>1)</sup> störend geltend und zwar stark auf die Stromleitung, wenig auf das Kathodengefälle.

Bei kleinen Dunkelräumen war der kleinere stets an dem Metall, welches das geringere Kathodengefälle besass und daher den Hauptteil des Stromes führte. Es entspricht dies der Thatsache, dass bei einer Erhöhung der Stromstärke der dunkle Kathodenraum kleiner wird.

Der erste, der solche Verschiedenheiten in der Dicke der dunklen Kathodenräume beobachtete, war wohl W. Crookes.<sup>2)</sup> Er bemerkte, dass an einer scheibenförmigen Kathode, deren eine Hälfte mit Lampenruss überzogen war, der dunkle Raum an dieser Fläche wesentlich grösser war, als an der blanken Fläche, wohl infolge der Stromverteilung.

b) Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Stromverteilung an Kathoden.

Es wurde eine aus zwei voneinander isolirten Halbkreisen bestehende Aluminiuelektrode in demselben Rohre wie vorher untersucht. Die eine Hälfte war mit feinem Smirgelpapier so abgerieben, dass ihre Oberfläche schmutziggrau war, während die der anderen mit einem Radirmesser blankgeschabt war. Die Oberflächen beider Elektroden waren nahezu gleich gross.

Es zeigte sich, dass das Kathodengefälle bei beiden Hälften gleich gross war, dass aber der Strom durch die blanke Elektrode bei weitem stärker war, als durch die unreine. Nachstehende Tabelle zeigt die Stromverteilung bei verschiedenen Drucken. Die Stromstärken sind in Scalenteilen des benutzten Galvanometers angegeben ( $1,98 \cdot 10^{-6}$  Amp.).

1) Vgl. p. 240.

2) W. Crookes, Phil. Trans. p. 137. § 491. 1879.

Druck in mm		1,66	1,32	1,03	0,81	0,63	0,41	0,13	0,053	0,027
Strom durch	Al unrein	6	10	19	45	46	49	55	53	58
	Al rein	113	110	98	76	74	70	64	57	58

Bei niederen Drucken verschwinden auch hier die Unterschiede in der Stromführung.

Von zwei gleich grossen und gleich dicken, halbkreisförmigen Aluminiumelektroden wurde die eine, *a*, mit eingeheilten Rillen versehen, wie es Fig. 11 zeigt. Da ihre Oberfläche grösser ist, als die der ebenen Elektrode *b*, so ging bei solchen Drucken, bei denen die Kathode eben mit Glimmlicht völlig bedeckt war, der stärkere Strom durch sie hindurch. Bei grösseren Dunkelräumen waren die durch beide Hälften fliessenden Stromstärken völlig gleich, was wiederum, wie schon auf p. 248 u. 249, zeigt, dass bei tieferen Drucken nur die Projection derartiger Flächen auf die Ebene für den Strom in Betracht kommt.

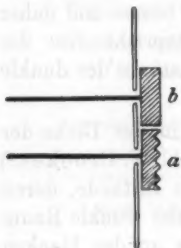


Fig. 11.

#### Resultate.

1. Bei nicht völlig von Glimmlicht bedeckten Kathoden fliesst der Strom nur durch die vom Glimmlicht bedeckten Teile.

2. Bei cylindrischen Entladungsröhren mit kreisförmigen senkrecht zur Axe stehenden Kathoden fliesst bei tieferen Drucken und nach vollständiger Bedeckung der Kathode der Strom nur durch diejenigen Teile derselben, an denen sich sichtbare Strahlenansatzstellen befinden.

3. Als Ausgangsstelle der Kathodenstrahlen ist die sichtbare Ansatzstelle der Strahlenbündel auf der Kathode zu betrachten.

4. Bei gekrümmten Elektroden (Trichter, Kugelcalotte etc.) sind bei eben völliger Bedeckung der Kathode mit Glimmlicht die Stromdichten an den Innen- und Aussenflächen gleich gross. Bei tieferen Drucken sind trotz der grösseren Helligkeit der aus dem Innenraum austretenden sichtbaren Kathoden-

strahlen die Stromdichten an den Innenflächen kleiner als an den Aussenflächen. Mit abnehmendem Drucke, also wachsendem dunklen Raume regelt sich die Stromverteilung an der Kathode immer mehr nach dem Satz: „Die Stromdichte ist an allen Stellen der Grenzfläche zwischen Glimmlicht und dunklen Kathodenraume die gleiche.“ Die Stromstärke an den verschiedenen Teilen der Kathode selbst ist bestimmt durch den Bruchteil der Grenzfläche, der ihnen entspricht. Da bei einer Hohlkathode der Aussen- und Innenfläche nahezu gleich grosse Teile der Grenzfläche zugeordnet sind, so ergibt sich das Resultat, dass die Stromstärke an beiden gleich gross ist.

5. Sind in einem Rohre zwei Kathoden von gleicher Oberfläche, aber aus verschiedenen Metallen parallel geschaltet, so fliesst der Strom bei völliger Bedeckung derselben mit Glimmlicht durch das Metall mit dem niedrigeren Kathodengefälle. Bei tiefen Drucken verschwindet dieser Unterschied mehr und mehr, da im dunklen Raume das grosse Gefälle im Gase den Einfluss des Gefälles am Metall überwiegt.

Erlangen, Physik. Inst. d. Univ., November 1901.

(Eingegangen 16. November 1901.)

**2. Eine zur Untersuchung der Dichte äusserst verdünnter Lösungen geeignete Form des Dilatometers; von Franz Möller.**

Vor einigen Jahren veröffentlichten F. Kohlrausch und W. Hallwachs eine Reihe von Versuchen über die Dichte stark verdünnter wässriger Lösungen.<sup>1)</sup> Die bei diesen Versuchen angewendete Methode (Bestimmung des Gewichtsverlustes eines in die Lösung tauchenden Senkkörpers) lieferte bei den grossen Dimensionen des Senkkörpers und bei der auf seine Aufhängung verwendeten Sorgfalt sehr genaue Resultate. Die Fehlergrenze der Versuche ist bis auf eine Einheit der sechsten, bei der neuesten der citirten Arbeiten sogar bis auf wenige Einheiten der siebenten Decimalstelle der Dichte herabgedrückt, letzteres allerdings nur bei einer Beschränkung der Versuche auf Temperaturen, die nahe bei 6° liegen.

In Anbetracht der vielen Schwierigkeiten, die Kohlrausch zu überwinden hatte, dürfte eine Methode, die auf neuem Wege mindestens die gleiche Genauigkeit zu erreichen gestattet, einiges Interesse beanspruchen.

Bekanntlich ist die Ueberführung eines Körpers aus fester Form in Lösung, sowie die Verdünnung einer concentrirten Lösung mit einer Volumenänderung verbunden und es liegt nahe, diese Volumenänderung, deren Ermittlung das Hauptziel der Dichtebestimmung von Lösungen ist, einer *directen* Messung zu unterziehen.

Derartige Versuche sind auch schon angestellt worden. Knöfler<sup>2)</sup> hat dazu das Dilatometer benutzt, sein Apparat ist jedoch nur zur Messung grösserer Volumenänderungen zu gebrauchen; für die genauere Bestimmung der mit der Herstellung stark verdünnter Lösungen verknüpften sehr kleinen Volumenänderungen ist er nicht geeignet. Vor allem ist in letzterem

1) F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, Wied. Ann. 50. p. 118. 1893; 53. p. 14. 1894; F. Kohlrausch, Wied. Ann. 56. p. 185. 1895.

2) O. Knöfler, Wied. Ann. 38. p. 136. 1889.

Fälle die von ihm zur Erhaltung constanter Temperatur getroffene Einrichtung unzureichend. Bedenklich erscheint auch mit Rücksicht auf die Constanz des Hohlvolumens des Apparates die bei seiner Anordnung nicht zu vermeidende Notwendigkeit, die Stellung eines an seinem Apparate angebrachten Glashahnes während des Versuches zu verändern.

Die letztere Fehlerquelle kann vermieden werden durch Benutzung einer sich gegen das Lösungsmittel und gegen die zu untersuchende Substanz indifferent verhaltenden Flüssigkeit. Dadurch wird es möglich, die beiden Componenten der herzustellenden Lösung voneinander durch die indifferente Flüssigkeit zunächst getrennt in *ein* Gefäss so einzuschliessen, dass die bei ihrer Vereinigung eintretende Volumenänderung gemessen werden kann und damit ergibt sich für die genaue Messung kleiner Volumenänderungen ein erheblicher Fortschritt.

Der von mir zu Messungen nach diesem von Geheimrat W. C. Röntgen vorgeschlagenen Princip benutzte Apparat wurde nach Angabe des Genannten in der Glasbläserei von C. Kramer in Freiburg i. Br. hergestellt, und zwar sollte durch Versuche in erster Linie die Leistungsfähigkeit der Methode geprüft werden.

#### Der Apparat.

Die nachstehende Zeichnung (Fig. 1) möge zur Veranschaulichung der wesentlichen Teile des Apparates dienen. Derselbe ist vollständig aus Glas hergestellt und besteht aus drei selbständigen Stücken: dem etwa 350 ccm fassenden Gefäss *A*, dem Verschlussstück *B* und der Ablesecapillare *C*. Die Vereinigung der getrennten Teile wird durch die beiden Schiffe *a* und *b* bewirkt. Da als indifferente Flüssigkeit Petroleum verwendet wurde, war Fett zur Dichtung der Schiffe nicht zu gebrauchen. Es wurde daher zähflüssige Melasse verwendet, die sich sehr gut bewährte. Um die Schiffe gegen jede Lockerung zu sichern, wurden sie durch geeignet angebrachte Gummibänder zusammengepresst. — Nahe der kreisförmigen Oeffnung (Durchmesser 3 cm) des Gefässes sind in einer Horizontalebene in 120° gegenseitigem Abstand drei horizontal nach innen ragende 2 mm lange Stückchen Platin-

draht eingeschmolzen, auf welche ein Drahring aufgelegt werden kann, an dem das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Schälchen befestigt wird.

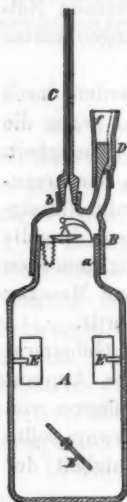


Fig. 1.

von aussen gelöst werden kann. Das Schälchen besteht aus der Calotte einer kleinen Glaskugel. Ein Henkel aus Platindraht, der oben zu einer Oese (a) gebogen ist, dient zum Aufhängen. Die Befestigung im Apparate geschieht an einem kleinen Träger, der in folgender Weise construiert ist. Aus kräftigem Platindraht ist ein Ring (r) gebogen, der gerade in die Oeffnung des Gefässes (A) passt; die beiden Enden des Drahtes sind zunächst ein Stückchen vereinigt senkrecht zur Ebene des Ringes nach oben geführt. Darauf laufen sie in horizontaler Richtung gabelartig auseinander und enden in zwei kleinen Haken (h), auf welche ein Eisenstäbchen (e), das in ein dünnes Glasröhrchen eingeschmolzen ist, aufgelegt werden kann. In der Mitte des Eisenstäbchens ist an seinem Glasmantel senkrecht zur Längsaxe desselben ein kurzes Stück Platindraht (d) befestigt. Von der



Fig. 1a.



Fig. 1b.

Fig. 1a und Fig. 1b stellt die Art der Befestigung des für die Substanz bestimmten Schälchens dar, die so eingerichtet sein muss, dass sie von aussen gelöst werden kann. Das Schälchen besteht aus der Calotte einer kleinen Glaskugel. Ein Henkel aus Platindraht, der oben zu einer Oese (a) gebogen ist, dient zum Aufhängen. Die Befestigung im Apparate geschieht an einem kleinen Träger, der in folgender Weise construiert ist. Aus kräftigem Platindraht ist ein Ring (r) gebogen, der gerade in die Oeffnung des Gefässes (A) passt; die beiden Enden des Drahtes sind zunächst ein Stückchen vereinigt senkrecht zur Ebene des Ringes nach oben geführt. Darauf laufen sie in horizontaler Richtung gabelartig auseinander und enden in zwei kleinen Haken (h), auf welche ein Eisenstäbchen (e), das in ein dünnes Glasröhrchen eingeschmolzen ist, aufgelegt werden kann. In der Mitte des Eisenstäbchens ist an seinem Glasmantel senkrecht zur Längsaxe desselben ein kurzes Stück Platindraht (d) befestigt. Von der



Vereinigungsstelle (*m*) der Drahtgabel ist ein weiterer Draht in der Mitte zwischen beiden Zinken gegen das Eisenstäbchen zu gebogen, der sich aber in der Nähe des letzteren nach abwärts wendet und in eine schief stehende Oese (*b*), die ihre Oeffnung dem Eisenstäbchen zukehrt, ausläuft. Der am Eisenstäbchen befestigte Draht (*d*) wird durch diese Oese gesteckt und bildet in seiner Vereinigung mit derselben einen Haken, in dem der das Schälchen tragende Henkel festhängt. Wird das Eisenstäbchen aus seiner Lage gehoben und damit der an ihm befestigte Draht aus der Oese (*b*) gezogen, so gleitet der Henkel über die schief stehende Oese nach abwärts, das Schälchen sinkt in das Lösungsmittel hinab. Einige Schwierigkeit machte das Haften von Petroleumtropfen an dem Glasschälchen, wenn dieses in das Lösungswasser versenkt wurde. Man befestigte deshalb das Schälchen am Rande an einem mit dem Träger verbundenen Goldkettchen von geeigneter Länge (*g*), sodass es nach Lösung der beschriebenen Aufhängevorrichtung in verticaler Stellung im Wasser schwebte, die Salzkörnchen also unter dem anhaftenden Petroleum weg ins Wasser gleiten konnten.

Der ganze Apparat sollte zur Erzielung constanter Temperatur möglichst tief in ein Wasserbad eingetaucht werden, aber doch nicht in unmittelbare Berührung mit dem Wasser kommen. Er wurde deshalb in ein geeignetes Metallgefäss eingesetzt (vgl. Fig. 2). Dasselbe bestand aus einer einseitig verschlossenen cylindrischen Messingröhre (*M*), deren Deckel (*L*) durch Flanschenverschluss mit Lederdichtung wasserdicht aufgeschraubt werden konnte. In dieser Röhre wurde der Apparat mit Watte gut centrirt festgeklemmt, die directe Berührung mit dem Metallboden der Hülle verhinderte eine eingelegte Filzscheibe. Für die Capillare und den Nachfüllcylinder waren im Deckel zwei kreisrunde Bohrungen angebracht, in welche

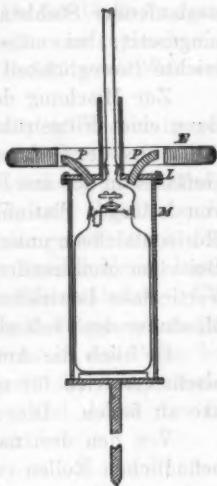


Fig. 2.

zwei<sup>1)</sup> Messingröhrchen von je 7 cm Länge eingelötet waren, die sich an Capillare und Cylinder anschlossen. Damit war erreicht, dass man das Schutzgefäß so tief unter Wasser bringen konnte, dass auch sein Deckel noch von einer ca. 5 cm tiefen Wasserschicht überspült war.

In seiner Hülle wurde der Apparat in einer etwa 400 l Wasser enthaltenden Tonne um seine verticale Axe drehbar aufgestellt. Zu diesem Zwecke war am Boden der Hülle centrisch ein etwa 40 cm langer cylindrischer, in eine Spitze auslaufender Stahlstab befestigt, der in ein geeignetes Lager eingesetzt, bei mässiger Reibung und guter Führung eine leichte Beweglichkeit des Ganzen sicherte.

Zur Mischung des Gefässinhaltes wurden, da die Anwendung eines Flügelrührers mit Rücksicht auf den hermetischen Abschluss des Gefässes unmöglich war, an der Innenwand des Gefässes in der aus Fig. 1 ersichtlichen Anordnung zwei Paare von kräftigen Platinblechen (*E*) (je ca. 6 qcm gross) gegen die Horizontalebene unter 45° geneigt mit Einschmelzglas befestigt. Bei einer oscillirenden Rotation des ganzen Apparates um seine Verticalaxe bewirkten diese Blehschaukeln sehr energisch die Mischung des Gefässinhaltes.

Es blieb die Aufgabe zu lösen, einen einfachen mechanischen Antrieb für eine oscillirende Rotation um die Verticalaxe zu finden. Dies gelang mir in folgender Weise:

Von den drei nahezu in gerader Linie und in einer Ebene befindlichen Rollen (vgl. Fig. 3) *A*, *B*, *C* wird die mittlere (*B*)

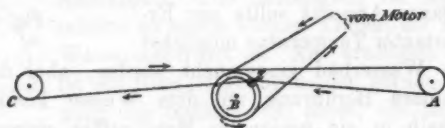


Fig. 3.

in gleichförmiger Rotation erhalten. Nahe an ihrer Peripherie ist senkrecht zu ihrer Ebene ein cylindrischer Zapfen *Z* an ihr befestigt, um den sich ein durchbohrtes Messingscheibchen leicht drehen lässt. Um die Rollen *A* und *C* schlingt sich

1) Das den Nachfüllcylinder umgebende Röhrchen ist in der Zeichnung nicht sichtbar.

ein Schnurlauf, in dem das Messingscheibchen eingeschaltet ist. Durch das Scheibchen überträgt der Zapfen seine Bewegung auf den Schnurlauf und setzt damit die beiden Rollen *A* und *C* in oscillirende Bewegung. Eine der beiden ist als Vorgelege für den Apparat benutzt, auf den sie ihre Bewegung durch einen um den Mantel des Schutzgefässes gelegten Schnurlauf überträgt. Das Uebertragungsverhältnis wurde so gewählt, dass der Apparat in beiden Richtungen etwas über eine ganze Umdrehung machte. Die Geschwindigkeit der Kraftrolle *B* wurde so regulirt, dass etwa 25 bis 30 Umdrehungen in der Minute erfolgten. Mit der Kraftrolle war zugleich ein Flügelrührer verbunden, der durch seine Rotation das Wasserbad in ständiger Bewegung erhielt.

Zur Auslösung der Aufhängevorrichtung wurde ein in geeigneter Höhe im Wasserbade fest aufgestellter, ringförmiger Elektromagnet (*E*) (Fig. 2) benutzt. Zur Verstärkung der Wirkung waren auf dem Deckel des Messinggefässes zwei Polschuhe (*P*) aus weichem Eisen so befestigt, dass sie gerade noch frei zwischen den Polen rotiren konnten. Ihre inneren Enden lagen über dem im Apparat eingeschlossenen Eisenstäbchen. Vor der Erregung des Elektromagneten wurde der Apparat so gedreht, dass die Polschuhe sich gerade zwischen den Polen befanden. Das Eisenstäbchen wurde durch die magnetische Anziehung von seinen Trägern abgehoben und damit das die Substanz enthaltende Schälchen ausgehakt.

Der Apparat fand zunächst Anwendung zur Untersuchung verdünnter wässriger Chlornatriumlösungen bei verschiedenen Temperaturen. Das Salz wurde als „purissimum“ von E. Merck in Darmstadt bezogen, durch mehrstündiges Erhitzen auf 130° im Trockenofen getrocknet und über Chlorcalcium im Exsiccator aufbewahrt. Das destillierte Wasser wurde vor den Versuchen durch Evacuiren möglichst luftfrei gemacht. Sein Leitvermögen wurde bei einer Anzahl Stichproben zwischen 2,0 und  $2,4 \cdot 10^{-10}$  bei 16° gefunden. Zum Abwägen des Salzes diente eine leichte Bunge'sche Waage, die bei etwa 7 sec. Schwingungsdauer 12 Scalenteile Ausschlag für 1 mg gab.

Die Versuche gingen in folgender Weise vor sich: Das Salz und das zum grössten Teile mit Wasser gefüllte Dilato-

meter wurde mit der nötigen Genauigkeit abgewogen, das Salzschälchen an seinem Träger befestigt und dieser in den Apparat eingesetzt. Darauf wurden die Schliffe zusammengefügt und das Dilatometer mit Petroleum durch den Nachfüllcylinder gefüllt, dieser aber zunächst noch nicht verschlossen. Man befestigte dann den Apparat in seinem Schutzgefäß, brachte das Ganze in das Wasserbad, setzte die Rührvorrichtung *ABC* in Gang und überliess den Apparat längere Zeit sich selbst. Nach Ablauf von etwa 3 Stunden war in der Regel das Temperaturgleichgewicht zwischen Wasserbad und Apparat hinreichend nahe erreicht, sodass man mit der Beobachtung beginnen konnte. Nun wurde durch Ansaugen der Petroleumfaden in der Capillare in geeigneter Höhe eingestellt und durch Drehen des Nachfüllcylinders das Dilatometer geschlossen. Die Ablesung des Standes des Petroleums geschah aus einem Abstände von etwa 2,5 m durch ein in verticaler Führung verschiebbares Fernrohr. Bei der Vornahme der Ablesungen wurde jedesmal vom Stande des Beobachters aus die Rührvorrichtung für einen Augenblick angehalten. Zur Beleuchtung diente das von einem weissen Papierbogen diffus reflectirte Licht einer Auerlampe, vor deren Bestrahlung das Wasserbad durch einen Holzschirm möglichst geschützt war. In Intervallen von 30 sec, beginnend mit einer vollen halben Minute, wurde eine Anzahl von Ablesungen (mindestens zehn) vorgenommen und so die Einstellung bez. Einstellungsänderung des Petroleumfadens auf ihre Constanz geprüft. Waren die Einstellungsänderungen des Petroleumfadens während wenigstens 5 Min. hinreichend klein und regelmässig, so wurde durch momentanes Schliessen eines Stromes der Elektromagnet erregt, damit das Schälchen aus seiner Befestigung gelöst und der Auflösungsprocess eingeleitet.

Die Auflösung der ganzen Salzmenge erfolgte nicht augenblicklich, sondern erforderte je nach der verwendeten Menge 1—2 Min. Das Fortschreiten des Lösungsprocesses liess sich an dem stetigen Zurückweichen des Petroleumfadens in der Capillare gut verfolgen. Mit der Beendigung der Auflösung fand auch das lebhafte Wandern des Fadens sein Ende, der „Gang“ wurde wieder conform dem vor der Einleitung des Versuches beobachteten. Dies wurde bei jedem Versuche

durch eine zweite Reihe von Ablesungen in 30 sec Intervall (gleichfalls beginnend mit einer vollen halben Minute) geprüft. Die Temperatur des Wasserbades wurde an einem in  $\frac{1}{6}^{\circ}$  geteilten Thermometer abgelesen.

Das Beobachtungsmaterial zweier vollständiger Versuche möge hier seinen Platz finden als Beispiel für den Verlauf aller, sowie zur Darlegung des Interpolationsverfahrens, nach dem aus den Ablesungen der rohe, noch mit später zu besprechenden Fehlern behaftete Wert der Contraction entnommen wurde.

a) Salzmenge 11,26 mg, Wassermenge 310,3 g, Badtemperatur  $14,8^{\circ}$ . Stand des Petroleumfadens in der Capillare vor Beginn der Auflösung (Ablesungen in 30 sec Intervall).

353,7 353,7 353,6 353,6 353,6 353,6 353,6 353,6 353,6 353,6.

Hier wurde der Auflösungsprocess eingeleitet.

2 mal 30 sec später wurden die Ablesungen wieder aufgenommen:

334,0 334,0 334,0 334,0 334,0 334,0.

In diesem Falle ist die Verschiebung des Fadenendes von 353,6 nach 334,0 ohne Zweifel allein als Folge der Vorgänge im Innern des Apparates anzusehen, für die Volumenänderung somit der nach der Calibertabelle für die betreffende Stelle der Capillare der Verschiebung um 19,6 mm entsprechende Wert: 2,16 cmm zu setzen.

b) Salzmenge 172,04 mg, Wassermenge 306,1 g, Badtemperatur  $15,2^{\circ}$ .

Ablesungen: 439,0 428,3 427,9 427,3 426,8 426,2 425,7 425,2 424,6 424,1

Einleitung der Auflösung.

Nach 4 mal 30 sec abgelesen:

120,3 120,0 119,6 119,1 118,7 118,1.

Um hier die durch die Contraction allein bewirkte Verschiebung des Fadenendes zu erhalten, ist die durch den neben dieser vorhandenen Gang des Fadens herbeigeführte Verschiebung zu eliminiren. Dieser würde für sich das Fadenende in 4 mal 30 sec von 424,1 nach etwa 422,0 geführt haben, als Contraction wurde demnach 33,01 cmm entsprechend der Länge  $422,0 - 120,3 = 301,7$  mm angenommen.

Ich möchte hervorheben, dass dem angewendeten Interpolationsverfahren bei dem ziemlich lebhaften Wandern des Fadens, welches bei dem zuletzt angeführten, absichtlich aus dem allerungünstigsten herausgegriffenen Versuche stattfand, eine Unsicherheit von mehreren Zehntel Millimetern anhaftet. Wenn trotzdem dieser Versuch nicht verworfen wurde, so geschah dies deshalb, weil bei einer Gesamtverschiebung von über 300 mm dadurch ein erheblicher Fehler des Resultates nicht eintreten kann. Bei den Versuchen, bei welchen wesentlich kleinere Verschiebungen gemessen werden sollten, wurde überhaupt bei so lebhaftem Gange nicht beobachtet. Eine für längere Zeit völlig constante Einstellung wie bei Beispiel a) abzuwarten, war allerdings bei der ausserordentlich hohen Empfindlichkeit des Apparates für Temperaturschwankungen nur selten möglich, doch überschritt die Einstellungsänderung bei den meisten Versuchen den Betrag von 0,1 mm pro halbe Minute nicht.

#### Correctionen.

Das der Einstellungsänderung des Petroleumfadens entsprechende Volumen liefert nicht direct die Volumenänderung, die mit der blossen Ueberführung des Salzes in gelösten Zustand verknüpft ist. Es sind vielmehr noch einige Correctionen anzubringen.

1. Der Apparat steht unter dem Druck der Petroleumsäule in der Capillare. Dieser Druck vermindert sich beim Zurückweichen des Fadens, das gedehnte Gefäss zieht sich zusammen, die Flüssigkeit dehnt sich, und aus beiden Ursachen ergibt sich eine zu kleine Volumenänderung. Der Betrag der anzubringenden Correction war leicht zu ermitteln. Das freie Ende der Capillare wurde nach jedem<sup>1)</sup> Versuch mit einem Petroleummanometer verbunden und durch Saugen oder Blasen der auf die Oberfläche des Petroleumfadens im gefüllten Apparate wirkende Druck um Beträge, die am Manometer abgelesen wurden, geändert. Diese Druckänderungen bewirkten eine messbare Verschiebung des Fadenendes in der Capillare, welche sehr nahe 3 Proc. der drückenden Petroleum-

1) Zugleich zur Prüfung des Apparates auf das Dichthalten der Schläffe.

säule betrug. Die so ermittelte Reaction des gefüllten Apparates auf Druckänderungen wurde, wie zu erwarten war, dem angewendeten Druck proportional gefunden.

2. Bei der geringen Weite der Capillare spielt die Benetzung<sup>1)</sup> eine nicht unbedeutende Rolle. Teile der Flüssigkeit bleiben beim Zurückweichen des Fadens an der Wand der Capillare hängen und lassen die Volumenänderung zu gross erscheinen. Um sich über den Betrag dieser Correction zu orientiren, wurde folgender Versuch mehrmals wiederholt. Die Capillare und ein etwas längeres, ca. 1 cm weites Glasrohr wurden gut getrocknet und in verticaler Stellung nebeneinander in einem Stative befestigt. Die unteren Enden der beiden wurden mit den horizontalen Armen eines T-Stückes verbunden, dessen dritter Arm mit einem Glashahn versehen war. In das Glasrohr wurde trockenes Quecksilber eingegossen, sodass die Capillare sich bis zu ihrem oberen Ende damit füllte. Dann liess man durch Oeffnen des Glashahnes eine kleine Menge Quecksilber ausfliessen, sodass ein auf das obere Ende der Capillare gebrachter Petroleumtropfen in diese hineingesogen wurde. Die Länge desselben in der Capillare wurde abgelesen, darauf durch Oeffnen des Hahnes eine weitere Quecksilbermenge zum Ausfliessen gebracht und dadurch der Petroleumtropfen in der Capillare verschoben. Man liess den Faden um ein grosses Stück sich verschieben und controlirte wieder seine Länge. Im Durchschnitt ergab sich ein Verlust von 0,65 mm Fadenlänge bei 100 mm Verschiebung. Die Ausflussgeschwindigkeit wurde verschieden regulirt, um über die Abhängigkeit der Benetzung von der Geschwindigkeit der Verschiebung Auskunft zu erhalten. Für die bei den Hauptversuchen vorkommenden Geschwindigkeiten konnte keine Abhängigkeit der Benetzung von der Verschiebungsgeschwindigkeit constatirt werden. Eine beträchtliche Steigerung der Geschwindigkeit dagegen lieferte eine starke Vergrösserung des Verlustes. Dadurch wurde die Verwendung von gesättigter Lösung als Ausgangsmaterial, die ursprünglich beabsichtigt war und die der Anwendung des festen Salzes aus manchen

---

1) Vgl. W. C. Röntgen u. J. Schneider, Wied. Ann. 29. p. 181. 1886.



Gründen vorzuziehen wäre, verhindert. Bei dem Zusammenbringen von concentrirter Lösung und Wasser tritt die Volumenänderung beinahe momentan in ihrer ganzen Grösse auf und der Petroleumfaden zerreisst bei dem raschen Zurückgehen in einzelne Tropfen, eine Ablesung völlig unmöglich machend.

3. Durch die Auflösung von Chlornatrium in Wasser tritt eine Abkühlung ein. Man könnte daran denken, nach der Vollendung der Auflösung zu warten, bis der zwischen Apparat und Wasserbad stattfindende Wärmeaustausch die Temperatur der Lösung wieder auf ihren Anfangswert zurückgebracht hätte. Allein bei der geringen Grösse der auftretenden Temperaturänderungen und bei der guten Wärmeisolation, welche die in der Schutzhülle des Apparates eingeschlossene Luftschicht bot, und welche aus anderen Gründen nicht zu entbehren war, würde dazu eine lange Zeit erforderlich sein, für die man die Constanz der Temperatur des Wasserbades nicht mehr verbürgen könnte.

Es bleibt nichts übrig, als den Einfluss der mit der Auflösung verknüpften Wärmetönung durch Rechnung zu eliminiren. Zu diesem Zwecke ist eine wenigstens näherungsweise Kenntniss der Lösungswärme der untersuchten Lösungen nötig. Diese ist nun für concentrirtere Lösungen schon untersucht. Unter anderen hat Winkelmann<sup>1)</sup> eine grosse Anzahl von Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Seine verdünnteste Chlornatriumlösung enthält noch 0,5 g Aeq. im Liter. Zu grösseren Verdünnungen (bis 0,06) ist R. Scholz<sup>2)</sup> vorgedrungen. Allein seine Beobachtungen sind im Eiscalorimeter vorgenommen, liefern also die Lösungswärme bei 0°. Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Temperatur wird durch die aus thermodynamischen Principien sich ergebende Formel<sup>3)</sup>

$$l_1 = l_2 + \left( \frac{c+p}{p+1} - k \right) (p+1)(t_2 - t_1)$$

dargestellt, in der  $l_1$  bez.  $l_2$  die Wärmemengen bedeuten, die absorbirt werden, wenn 1 g Substanz in  $p$  g Wasser bei den Temperaturen  $t_1$  bez.  $t_2$  gelöst wird.  $c$  und  $k$  sind die specifischen

1) A. Winkelmann, Pogg. Ann. 149. p. 1. 1873.

2) R. Scholz, Wied. Ann. 45. p. 193. 1892.

3) C. C. Person, Ann. de chim. et de phys. (3) 33. p. 449. 1851.

Wärmen des festen Salzes und der Lösung. Ueber die specifische Wärme stark verdünnter Lösungen liegt meines Wissens noch kein Beobachtungsmaterial vor. Für die Anwendung der vorstehenden Formel auf sehr verdünnte Lösungen (wo  $p$  sehr gross ist), ist aber eine genaue Kenntniss von  $k$  nötig, wenn die Umrechnung einigen Anspruch auf Genauigkeit machen soll. Es ist

$$\frac{d(l_1 - l_2)}{dk} = -(p + 1)(t_2 - t_1),$$

ein Fehler von  $k$  beeinflusst also bei grossem  $p$  das Resultat sehr stark. Somit sind die Scholz'schen Zahlen nicht ohne weiteres zur Correction meiner Versuche, die bei Zimmertemperatur vorgenommen wurden, zu verwerten.

Es wurde deshalb die Chlornatriumlösung auf ihre Wärmetönung bei Zimmertemperatur untersucht und zwar wurde, mit Rücksicht auf den Plan, bei den Hauptversuchen eine concentrirte Lösung als Ausgangsmaterial zu wählen, die Wärmemenge bestimmt, die verschwindet, wenn eine 5 g Aequivalente im Liter enthaltende Lösung durch Mischung mit verschiedenen Wassermengen verdünnt wird. Beobachtet wurde die die Verdünnung begleitende Temperaturerniedrigung mit Hülfe von Thermoelementen, welche noch  $0,0001^\circ$  wahrzunehmen gestatteten.

Leider gaben die Versuche trotz vieler auf sie verwendeter Mühe Werte für die Verdünnungswärme, die so wenig gut übereinstimmen, dass die Resultate kein selbständiges Interesse beanspruchen können. Die Abweichungen betragen bis zu 10 Proc; ich muss mich darauf beschränken, die Mittelwerte einer grossen Anzahl von Beobachtungen anzugeben. Es wurden bei  $16^\circ$  bei der Verdünnung der 1 g Salz enthaltenden Menge einer 5,0 normalen Lösung zum Moleculargehalte  $m$   $V$  Grammc calorien gebunden:

$m$	$V$
0,1	13,0
0,05	13,0
0,025	12,5
0,0125	12,6

Die aus dem Gang der Zahlen sich anscheinend ergebende Abnahme der Verdünnungswärme mit wachsender Verdünnung

möchte ich bei der grossen Unsicherheit der Einzelwerte um so weniger als bewiesen annehmen, als früher von mir angestellte ähnliche Versuche, bei denen festes Salz als Ausgangsmaterial gedient hatte, anscheinend zum entgegengesetzten Resultate geführt hatten. Eines, worauf es mir hier vor allem ankommt, geht aber aus beiden Versuchsgruppen hervor: Wenn mit wachsender Verdünnung die Lösungswärme sich ändert, so sind ihre Aenderungen in dem untersuchten Intervall keinesfalls so gross, dass sie die Correction der Contractionsversuche wesentlich beeinflussen.

Für die Einführung dieser Correction bei den Contractionsversuchen besteht das Bedenken, ob nicht durch den zwischen Apparat und Wasserbad stattfindenden Wärmeaustausch während der Dauer des Lösungsprocesses die durch die Auflösung herbeigeführte Abkühlung sich teilweise compensirt, sodass nicht die ganze Lösungswärme, sondern nur ein Teil derselben in die Correctionsrechnung einzusetzen wäre.

Ein Hilfsversuch, bei dem der gefüllte Apparat selbst als Thermometer diente, lieferte über die Geschwindigkeit des Wärmeaustausches Aufschluss. Derselbe wurde in folgender Weise durchgeführt: Man wartete, wie bei den Hauptversuchen, das Wärmegleichgewicht zwischen Apparat und Wasserbad ab, darauf erhöhte man des letzteren Temperatur durch Zugiessen einer erwärmten Wassermenge rasch um einen mit einem Beckmann'schen Thermometer auf einige Tausendstel Grad genau gemessenen Betrag. Diese Temperaturänderung bewirkte nun ein Wandern des Petroleumfadens im Apparat, aus dem man die Temperaturänderung, die dieser erlitt, ableiten konnte.

Das Volumen des Apparates war etwa 345 ccm; er enthielt ca. 310 ccm Wasser und 35 ccm Petroleum. Die Ausdehnungskoeffizienten bei 15° sind: des Glases 0,000025, des Wassers 0,00015, des Petroleums 0,00093. Eine Temperaturänderung von 0,001° ändert somit „scheinbar“ das Volumen der im Apparat eingeschlossenen Flüssigkeit um

$310 \cdot 0,00015 + 35 \cdot 0,00093 - 345 \cdot 0,000025 = 0,0714 \text{ ccm};$   
der Faden in der Capillare wird dadurch um

$$\frac{0,0714}{0,11} = 0,65 \text{ mm}$$

verschoben.

Sei nun  $T_0$  die gemeinsame Anfangstemperatur,  $T_w$  die erhöhte constante Temperatur des Bades,  $T_t$  die Temperatur des Apparates zur Zeit  $t$ ,  $Q_t$  die während  $t$  sec aus dem Bade vom Apparat aufgenommene Wärme in g-Cal.,  $M$  die Wärmecapacität des Apparates,  $C$  eine Constante, zu deren Bestimmung eben der Versuch angestellt wurde, so hat man

$$(1) \quad T_t = T_0 + \frac{Q_t}{M},$$

$$(2) \quad \frac{dQ_t}{dt} = C(T_w - T_t)$$

(die Wärmef Aufnahme in jedem Moment der Temperaturdifferenz proportional gesetzt).

Aus (1)

$$\frac{dQ_t}{dt} = M \frac{dT_t}{dt},$$

also:

$$\frac{dT_t}{dt} = \frac{C}{M}(T_w - T_t),$$

für  $t = 0$  ist  $T_t = T_0$ , folglich:

$$t = \frac{M}{C} \int_{T_0}^{T_t} \frac{dT}{T_w - T_t} = \frac{M}{C} \log \text{nat} \frac{T_w - T_0}{T_w - T_t},$$

$$C = \frac{M}{t} \log \text{nat} \frac{T_w - T_0}{T_w - T_t}.$$

$M$  berechnet sich aus den bekannten Massen und specifischen Wärmen zu 343 g-Cal. Für  $t = 1710$  sec und  $T_w - T_0 = 0,107^\circ$  fand man  $T_t - T_0 = 0,028^\circ$ . Aus diesen Daten findet man für  $C$  den Wert 0,061.

Die durch den Wärmeaustausch mit dem Wasserbade herbeigeführte Aenderung der Temperatur  $T_t$  des Apparates wird in ihrer Abhängigkeit von der Zeit durch die Formel

$$T_t - T_w = (T_0 - T_w) \cdot e^{-\frac{C}{M}t}$$

dargestellt, wobei  $T_0$  die Temperatur des Apparates zur Zeit  $t = 0$  bedeutet. Unter Benutzung der durch den Hilfsversuch ermittelten Constante  $C = 0,061$  findet man für die durchschnittliche Versuchsdauer von 2 Min. = 120 sec

$$\frac{T_i - T_0}{T_i - T_\infty} = 0,98,$$

d. h. in dieser Zeit sind nur 2 Proc. der ursprünglichen Abkühlung compensirt worden. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse noch günstiger, da die Abkühlung nicht, wie zur Vereinfachung bei der vorstehenden Rechnung angenommen wurde, mit dem Beginn des Lösungsprocesses sofort in ihrer ganzen Grösse auftritt, sondern mit dem Fortschreiten der Auflösung allmählich anwächst. Es darf somit die Lösungswärme unbedenklich in ihrem ganzen Betrage in Rechnung gezogen werden.

Die Einführung der Abkühlungs correction bei den Contractionsversuchen stösst auf eine weitere, grössere Schwierigkeit. Ueber die Verteilung der Abkühlung auf die einzelnen Teile des Apparates lässt sich nämlich kaum eine befriedigende Annahme machen. Sicher hat während der kurzen Dauer des Lösungsprocesses weder das Petroleum noch das ganze Glasgefäss an der Abkühlung, welche die Lösung erfuhr, vollständig teilgenommen. Besonders fällt bei der grossen Wärmeausdehnung des Petroleums die nicht unbedeutende Menge, die in den Apparat mit eingeschlossen werden musste, ins Gewicht.<sup>1)</sup>

Um den Einfluss der besprochenen Unsicherheit auf das Resultat zu überschlagen, soll berechnet werden, welche scheinbare Volumenänderung die Wärmemenge  $Q$  hervorruft, wenn sie

- a) dem Wasser und dem Gefäss allein, oder
- b) dem Wasser, dem Gefäss und dem Petroleum so entzogen wird, dass alle drei Teile die gleiche Abkühlung erfahren.

---

1) Bei der Bestellung des Apparates war eine Form des Verschlussstückes angegeben worden, die gestattet hätte, mit einer wesentlich kleineren Petroleummenge auszukommen. Bei der Ausführung des Apparates wurde dem leider nicht genügend Rechnung getragen.

Der Apparat wog ca. 100 g, die spezifische Wärme des Glases ist 0,2, diejenige des Petroleums 0,36; er enthielt etwa 310 g Wasser und 35 ccm Petroleum. Bei 15° sind die Ausdehnungskoeffizienten von Glas, Wasser, Petroleum 0,000025, 0,00015, 0,00093.

Im Falle a) wird die Abkühlung:

$$\frac{Q}{310 + 100 \cdot 0,2} = \frac{Q}{330},$$

die Volumenänderung:

$$\frac{Q}{310 \cdot 1 + 100 \cdot 0,2} \cdot [310 \cdot 0,00015 - 345 \cdot 0,00025] = Q \cdot 0,000115 \text{ ccm.}$$

Im Falle b) beträgt die Abkühlung:

$$\frac{Q}{310 + 35 \cdot 0,36 + 100 \cdot 0,2} = \frac{Q}{343},$$

die Volumenänderung:

$$\frac{Q}{343} \cdot [310 \cdot 0,00015 + 35 \cdot 0,00093 - 345 \cdot 0,00025] = Q \cdot 0,000205 \text{ ccm.}$$

Die Fälle a) und b) sind zwei Extreme, zwischen denen die wirklich eintretende Verteilung des Wärmeentzuges eingeschlossen ist. Der Fehler, der begangen wird, wenn zur Berechnung der Correction für die Abkühlung der Mittelwert aus 0,000115 und 0,000205 = 0,000160 gewählt wird, ist sicher kleiner als die halbe Differenz der extremen Werte. Er beträgt höchstens  $\pm 0,000045$ , d. i. 25 Proc. der Correction, oder, da diese selbst nur 2 Proc. der Contraction erreicht, höchstens 0,5 Proc. dieser letzteren.

#### Fehlerquellen und Fehlergrenzen.

Für die Beurteilung der Brauchbarkeit des gewählten Verfahrens ist der Einfluss der in Betracht kommenden Fehlerquellen auf das Resultat von Wichtigkeit.

Die Wägungsfehler des Salzes betrugen höchstens 0,03 bis 0,04 mg. Das grösste abgewogene Gewicht war 500 mg

(das leere Schälchen wog etwa 300 mg), sodass die aus Schwingungsbeobachtungen abgeleitete Einstellung der Waage, deren Empfindlichkeit 12 Sct. pro mg war, auf 0,2—0,3 Sct. sicher sein dürfte. Die gebrauchten Gewichtsstücke waren auf ihre Richtigkeit geprüft und ihre Fehler so klein gefunden worden, dass sie ohne Berücksichtigung bleiben konnten. Als Controle für die Zuverlässigkeit der Wägung mag gelten, dass das Gewicht des leeren Schälchens, das vor dem Einfüllen des Salzes jedesmal bestimmt wurde, sich um höchstens 0,03 mg schwankend ergab. Ein Wägungsfehler von 0,04 mg bedeutet bei der verwendeten Salzmenge (5—190 mg) einen Fehler von 0,8—0,02 Proc. des Ganzen.

Das Volumen der Lösung, das man nur zur Berechnung des Moleculargehaltes kennen muss, wird strenge durch Subtraction der beobachteten Contraction von dem durch Wägung und Temperaturablesung bekannten Volumen des Wassers, zu dem noch das Volumen des Salzes zu addiren ist, erhalten. Salzvolumen und Contraction sind bei den Versuchen beide so klein, dass ihre Differenz ohne Fehler vernachlässigt werden darf. Der Wägungsfehler des Wassers betrug höchstens 0,1 g, d. i. 0,03 Proc. von 310 g. Die Temperaturablesung war auf 0,1° genau, sodass hieraus kein merklicher Fehler für das Wasservolumen entstehen kann.

Die Grösse der Contraction wurde durch Ablesung an der Capillare ermittelt. Parallaxefehler waren durch die Fernrohrablesung vermieden. Die grösste beobachtete Verschiebung des Fadenendes betrug 350 mm, die kleinste 10 mm. 0,1 mm kann noch mit ziemlicher Sicherheit abgelesen werden, also kann die Contraction der Ablesung nach auf 0,03 bez. 1 Proc. verbürgt werden. Der Caliberfehler erreicht höchstens 0,1 Proc., sodass für die Contraction eine Unsicherheit von 0,13 Proc. bei der concentrirtesten, von 1,1 Proc. bei der verdünntesten der untersuchten Lösungen bestehen bleibt. Bei der Untersuchung der *concentrirtesten* Lösungen wurde bisweilen bei ziemlich lebhaftem Gange des Petroleumfadens beobachtet (vgl. p. 263). Deshalb ist für *diese* Lösungen die obere Grenze dieses Fehlers auf 0,2 Proc. zu erhöhen.

Weitere Fehler können durch die Correctionen verursacht werden. — Die Druckcorrection beträgt etwa 3 Proc. der



Contraction und ist bis auf wenige Procente sicher. Durch sie kann somit ein merklicher Fehler für die Contraction nicht entstehen.

Die Bestimmung der Benetzung der Capillare ist mit einer grösseren Unsicherheit behaftet, da ihr Betrag sehr stark von der Reinheit der Capillare abhängt. Kleine Staubtheilchen, die sich nicht immer mit Sicherheit fernhalten lassen, können bedeutende Fehler bewirken. Bei der Bestimmung der Correctionsgrösse fand man, obwohl auf die Reinigung der Capillare stets die gleiche Sorgfalt verwendet wurde, Werte für die Benetzung, die sich um 30—40 Proc. vom Mittelwert unterschieden. Allein die ganze Benetzung beträgt im Mittel nur 0,65 Proc. der Verschiebung, folglich bleibt hieraus für die Contraction eine Unsicherheit von höchstens 0,3 Proc.

Die Lösungswärme der stark verdünnten NaCl-Lösung bei 12° wurde als Mittelwert einer Reihe früher von mir vorgenommenen Bestimmungen zu 29,0 g-Cal. angenommen. Nach Scholtz (l. c.) ist bei 0° die Lösungswärme der verdünnten Chlornatriumlösung 33,1 g-Cal. Aus diesen beiden Zahlen wurde die Lösungswärme für die Versuchstemperaturen interpolirt, und auf Grund meiner p. 267 erwähnten Versuche, sowie in Uebereinstimmung mit Scholtz (l. c.) für das in Frage kommende Concentrationsintervall die durch Auflösung des Salzes herbeigeführte Abkühlung der gelösten Menge proportional gesetzt. Der zur Berechnung der Correction nötige Ausdehnungscoefficient wurde für die verschiedenen Temperaturen in der p. 270—271 erörterten Weise als Mittelwert aus zwei Extremen entnommen. Die ganze Abkühlungs correction beläuft sich auf etwa 2 Proc. der Contraction, der Fehler der Lösungswärme ist sicher kleiner als 10 Proc., der des Ausdehnungscoefficienten erreicht nicht 25 Proc. Der von dieser Correction verursachte Fehler der Contraction bleibt also unter 0,7 Proc.

Weitere Fehlerquellen wären eine plötzliche starke Aenderung des Luftdruckes, oder eine uncontrolirte Aenderung der Temperatur während des Versuches.

Der Einfluss der Druckschwankungen ist ziemlich erheblich; das Volumen des im Apparat eingeschlossenen Wassers

ändert sich bei einer Aenderung des Luftdruckes um 1 mm Quecksilber um

$$\frac{50 \cdot 10^{-6}}{760} \cdot 310 \cdot 10^3 = 0,02 \text{ mm},$$

entsprechend einer Verschiebung des Fadens in der Capillare um 0,2 mm. Erfolgen die Aenderungen des Luftdruckes langsam und stetig, so äussert sich ihr Einfluss nur in einem regelmässigen Wandern des Petroleumfadens, das mit dem ohnedies meist vorhandenen Temperaturgang zusammen beobachtet und in Rechnung gezogen wird. Bei stürmischer Witterung sind aber auch plötzliche Schwankungen nicht ausgeschlossen, welche die Versuche sehr stark fehlerhaft machen können, in diesem Falle kann man somit keine guten Resultate erwarten. — Momentane Temperaturänderungen durch äusseren Einfluss waren vom Apparat durch das grosse Wasserbad völlig fern gehalten. Als Beweis diente die merklich constante Einstellung oder die Regelmässigkeit der Einstellungsänderung des Petroleumfadens nach Eintritt des Temperaturgleichgewichtes, da ja der Apparat selbst ein sehr empfindliches Thermometer darstellt. Eine Wärmewirkung des die Windungen des Elektromagneten einen Augenblick durchfliessenden Stromes von 2,5 Amp. war bei den zahlreichen Controlbeobachtungen nicht wahrzunehmen. Die Temperatur des Wasserbades liess sich ohne Schwierigkeit tagelang auf wenige Zehntel Grad constant halten.

Dass das Schälchen mit dem Salz bei der Einleitung des Auflösungsprocesses stets merklich die Temperatur des Lösungswassers hatte, wurde einigemale dadurch geprüft, dass man das Schälchen leer in den Apparat einsetzte, sonst aber genau wie bei den Hauptversuchen verfuhr. Niemals war die geringste Aenderung in der Einstellung des Fadens wahrzunehmen, wenn man nach Eintritt eines constanten Temperaturverlaufes das Schälchen in das Lösungswasser sinken liess. Wärmeerzeugung durch das Rühren war gleichfalls nicht nachzuweisen. Uebrigens würde eine solche, gleichmässiges Rühren vorausgesetzt, keinen Fehler bewirken.

Sehr sorgfältig mussten Luftblasen aus dem Innern des Apparates ferngehalten werden. Das Eingiessen des Wassers

und Petroleums in den Apparat geschah daher mit grosser Vorsicht. Das Salz im Schälchen wurde nach der Wägung sogleich mit Petroleum übergossen und mit einem Glasfaden umgerührt, um etwa anhaftende Luftbläschen zu vertreiben. Eine merkliche Auflösung des Salzes im Petroleum konnte nicht nachgewiesen werden. Ein in Petroleum eingehängtes Schälchen mit etwa 1 g Chlornatrium zeigte nach mehreren Tagen, während deren das Petroleum öfters umgerührt worden war, einen Gewichtsverlust von nur 0,1 mg. Einen weiteren Beweis für das indifferente Verhalten des Petroleums lieferten die Ergebnisse der Versuche selbst. Um dem Warten auf Eintritt constanter Temperatur möglichst zu entgehen, wurde in der Regel der Apparat am Abend zum Versuch vorbereitet und in das Wasserbad gebracht, sodass man am nächsten Morgen sogleich mit der Ablesung beginnen konnte. Bei diesen Versuchen befand sich also das Salz die ganze Nacht hindurch (12—14 Stunden) in Berührung mit dem Petroleum; bei den anderen im Laufe des Tages angestellten Versuchen dagegen verstrichen zwischen Vorbereitung und Ablesung nur 3 bis 4 Stunden. Ein Einfluss dieses grossen Unterschiedes der auf die einzelnen Versuche entfallenden Zeit auf die beobachtete Contraction war durchaus nicht zu bemerken.

Chemische Störungen irgend welcher Art sind kaum zu befürchten, da alle mit den Flüssigkeiten in Berührung kommenden Teile des Apparates aus Glas, Gold und Platin waren.

Der Uebersichtlichkeit halber möchte ich die Fehlergrenzen noch einmal kurz zusammenstellen. Es kann unrichtig sein;

1. Das Gewicht der Salzmenge um 0,8—0,02 Proc., je nach der verwendeten Gesamtmenge.

2. Das Volumen der Lösung um höchstens 0,03 Proc.

3. Die Contraction: a) der Ablesung nach um 1,1—0,2 Proc., je nach der Concentration; b) durch die Correctionen für die Benetzung um 0,3 Proc., für die Abkühlung um 0,7 Proc.

Der an letzter Stelle angeführte ist ein sogenannter einseitiger Fehler, der nicht in einer Abweichung der Einzelbeobachtung vom Mittelwert zu Tage treten kann. Alle übrigen können das Resultat ebensowohl vergrössern als verkleinern. Im ungünstigsten Falle, wenn sie sich sämtlich addiren, kann das Einzelresultat um 2,3 Proc. bei der verdünntesten, um

0,5 Proc. bei der concentrirtesten der untersuchten Lösungen fehlerhaft werden. Das Anwachsen der Fehlergrenze mit steigender Verdünnung steht nicht in directem Verhältniß zu letzterer, da zwei sich verschieden verhaltende Fehlergruppen in Betracht kommen: die eigentlichen Ablesefehler und die Correctionsfehler. Für die erste Gruppe hat die Fehlergrenze ohne Rücksicht auf den absoluten Wert des Beobachtungsobjectes stets dieselbe absolute Grösse ( $\pm 0,04$  mg bez.  $\pm 0,1$  mm); dagegen beträgt in der zweiten Fehlergruppe die Fehlergrenze einen bestimmten Bruchteil der zu corrigirenden Grösse; der procentische Einfluss der ersten Fehlergruppe wächst proportional mit der Verkleinerung der beobachteten Grössen, der der zweiten Gruppe bleibt unveränderlich.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate einer Anzahl von Versuchsreihen zusammengestellt. Tab. I enthält die Beobachtungssätze zweier verschiedener Concentrationen bei drei Temperaturen.

Es bedeutet  $p$  die angewendete Salzmenge in mg,  $w$  das Volumen der Lösung in ccm,  $m$  die im Liter Lösung enthaltene Anzahl von Grammmoleculen ( $\text{NaCl} = 58,51$ ),  $t$  die Temperatur der Lösung,  $c$  die beobachtete Contraction in cmm,  $\gamma$  die für Druck, Benetzung und Abkühlung corrigirte Contraction,  $C$  die auf ein Grammmolecul des gelösten Salzes treffende Volumenänderung in ccm.

Aus je fünf bei nahezu gleichen Temperaturen mit nahe der gleichen Salzmenge angestellten Versuchen sind die Mittelwerte genommen und aus den drei bei drei Temperaturen für dieselbe Concentration gefundenen Mittelwerten ist mittels der Methode der kleinsten Quadrate eine Formel abgeleitet, welche für die betreffende Concentration  $C$  als lineare Function der Temperatur darstellt. Um die Einzelversuche auf den Grad ihrer Uebereinstimmung zu prüfen, sind mit Hülfe dieser Formeln in jeder Versuchsgruppe die Werte von  $C$  auf eine gemeinsame Temperatur reducirt und die so gefundenen Werte in die vorletzte Columnne der Tab. I eingetragen. In der letzten Columnne stehen die Differenzen der Werte der vorletzten Columnne von ihrem arithmetischen Mittel.

Tab. II enthält eine Zusammenstellung von Beobachtungssätzen bei nahe derselben Temperatur, durch welche die Ab-

hängigkeit von  $C$  von der Concentration untersucht werden sollte. Die Anordnung ist die gleiche wie in Tab. I.

In Tab. III sind die Resultate einer Versuchsreihe angeführt, bei der eine zwar nicht principiell von der beschriebenen verschiedene, aber doch weniger zweckmässige Form des Apparates benutzt worden war. Statt durch das übergreifende Verschlussstück der definitiven Form war der ältere Apparat durch einen einzuschiebenden Schliff abzuschliessen, in dessen Innern das Salzschildchen sich nur sehr mühsam befestigen liess. Auch bestand die zum Nachfüllen nötige Vorrichtung bei diesem älteren Apparate in einem einfachen, unten durch einen Glashahn verschliessbaren Trichterchen, sodass man wegen des Glashahnes, der jederzeit zugänglich sein musste, den Apparat nicht so tief unter Wasser setzen konnte wie die neue Form. Der mechanische Antrieb für die oscillirende Rührvorrichtung wurde gleichfalls erst bei der späteren Versuchsanordnung angewendet, bei der früheren Anordnung hatte man den Apparat durch einen Schnurlauf mit der Hand in wechselnde Bewegung versetzt. Der Querschnitt der Capillare bei diesem älteren Apparat war doppelt so gross als bei dem neuen.

Tabelle I.

$p$	$w$	$m$	$t^{\circ}$	$e$	$\gamma$	$C$	$C_7$	Diff.
12,23	309,3	0,0006758	6,45°	2,57	2,60	12,44	12,36	- 3
11,99	309,1	6632	5,7	2,55	2,57	12,54	12,34	- 5
11,82	308,3	6553	6,3	2,51	2,53	12,52	12,41	+ 2
11,78	307,7	6543	6,2	2,49	2,52	12,52	12,40	+ 1
11,10	309,5	6130	6,2	2,36	2,38	12,55	12,43	+ 4
			6,17°			12,52	12,39	
182,76	308,0	0,010141	7,7°	38,24	38,71	12,39	12,51	± 0
182,57	306,6	10175	6,0	39,24	39,77	12,75	12,58	+ 7
182,39	306,8	10160	6,0	39,01	39,49	12,67	12,50	- 1
181,64	307,1	10109	7,6	38,02	38,54	12,41	12,51	± 0
180,99	309,1	10008	7,6	37,67	38,17	12,34	12,44	- 7
			6,98°			12,51	12,51	

Tabelle I (Fortsetzung).

$p$	$w$	$m$	$t^0$	$c$	$\gamma$	$C$	$C_{12}$	Diff.
15,25	307,0	0,0008490	12,0°	3,01	3,00	11,51	11,51	- 6
14,84	308,8	8313	12,0	2,95	2,95	11,63	11,63	+ 6
13,73	307,3	7636	12,1	2,71	2,71	11,55	11,57	$\pm 0$
13,44	309,0	7434	11,95	2,68	2,67	11,62	11,61	+ 4
10,49	307,2	5836	12,1	2,08	2,07	11,55	11,55	- 2
			12,01°			11,57	11,57	
195,06	306,2	0,010886	11,95°	38,88	38,79	11,64	11,63	- 2
184,15	308,1	10215	12,0	36,72	36,72	11,67	11,67	+ 2
188,76	305,7	10272	12,0	36,67	36,66	11,67	11,67	+ 2
188,14	310,6	10079	11,9	36,43	36,39	11,63	11,61	- 4
182,53	308,5	10112	12,0	36,48	36,46	11,69	11,69	+ 4
			11,97°			11,66	11,65	
						$C_{15}$		
12,23	307,8	0,0006791	13,4°	2,41	2,40	11,49	11,24	+ 2
11,50	310,5	6330	14,4	2,23	2,22	11,30	11,21	$\pm 0$
11,26	310,5	6198	14,8	2,16	2,15	11,17	11,14	- 7
10,87	309,3	60065	14,6	2,11	2,10	11,30	11,24	+ 3
9,87	308,6	5466	14,4	1,92	1,91	11,32	11,23	+ 2
			14,52°			11,32	11,21	
182,31	307,5	0,010133	15,2°	34,70	34,55	11,09	11,12	- 4
179,00	306,8	0,0099715	15,0	34,49	34,35	11,23	11,23	+ 7
177,23	307,5	9851	15,2	33,70	33,54	11,08	11,11	- 5
172,36	306,7	9605	14,8	33,05	32,91	11,17	11,14	- 2
172,04	306,1	9606	15,2	33,01	32,89	11,19	11,22	+ 6
			15,08°			11,15	11,16	

a) für  $m = 0,0006$ :  $C = 11,930 - 0,154(t - 10^\circ)$ ,b) für  $m = 0,01$ :  $C = 11,999 - 0,168(t - 10^\circ)$ ,

	$C_7$	$C_{12}$	$C_{15}$
nach a) berechnet:	12,392	11,622	11,160
Mittelwerte von oben:	12,388	11,574	11,212
Differenz:	+ 4	+ 48	- 52
nach b) berechnet:	12,503	11,663	11,159
Mittelwerte von oben:	12,508	11,654	11,164
Differenz:	- 5	+ 9	- 5

Tabelle II.

[illegible]



Tabelle III.<sup>1)</sup>

$p$	$w$	$m$	$t^{\circ}$	$c$	$\gamma$	$C$	$C_{14^{\circ}}$	Diff.
9,98	315,4	0,0005408	14,15°	1,96	1,90	11,14	11,16	- 2
10,31	315,4	5587	14,0	2,03	1,98	11,23	11,23	- 1
10,32	312,4	5645	14,1	2,04	1,98	11,20	11,22	- 2
10,38	315,0	5632	14,1	2,06	2,00	11,25	11,27	+ 3
10,57	316,3	5712	14,15	2,10	2,04	11,28	11,30	+ 6
							11,24	
25,42	314,0	0,0013835	14,25	5,11	4,98	11,46	11,50	+ 4
25,30	315,9	13687	14,10	5,08	4,94	11,43	11,45	- 1
25,26	315,2	13695	14,2	5,07	4,93	11,42	11,46	$\pm 0$
25,07	315,2	13592	14,15	5,01	4,87	11,37	11,39	- 7
25,03	314,6	13596	14,20	5,04	4,90	11,46	11,50	+ 4
							11,46	
51,63	314,8	0,0028032	14,3	10,27	10,00	11,34	11,39	- 6
50,32	314,3	27367	14,4	10,08	9,82	11,41	11,47	+ 2
50,26	314,4	27325	14,15	10,09	9,83	11,44	11,46	+ 1
50,17	314,6	27256	14,3	10,03	9,78	11,40	11,45	$\pm 0$
50,13	314,7	27226	14,3	10,03	9,77	11,41	11,46	+ 1
							11,45	
100,29	315,3	0,0054370	14,0	20,04	19,55	11,41	11,41	- 4
100,20	315,4	54302	14,2	20,04	19,55	11,42	11,45	$\pm 0$
100,18	314,1	54501	14,55	20,10	19,60	11,45	11,54	+ 9
99,98	315,1	54236	14,07	19,93	19,44	11,38	11,38	- 7
							11,45	
200,87	314,9	0,010904	14,2	39,33	39,02	11,37	11,40	+ 5
200,58	315,0	10881	14,2	39,72	38,82	11,33	11,36	+ 1
199,60	314,7	10841	14,0	39,44	38,59	11,31	11,31	- 4
199,56	315,3	10818	13,9	39,50	38,67	11,34	11,32	- 3
							11,35	

Die in den mitgeteilten Beobachtungsreihen gefundenen Einzelwerte von  $C$  zeigen Abweichungen von den aus den betreffenden Gruppen berechneten Mittelwerten, welche der Grössenordnung nach sich innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen bewegen.

$C$  ergibt sich als mit der Temperatur ziemlich stark ver-

1) Versuche mit dem älteren Apparat.

änderlich <sup>1)</sup>); dagegen lässt sich für das untersuchte Concentrationsintervall eine Abhängigkeit der Contraction von der *Concentration* der Lösung nach meinen Beobachtungen nicht mit Sicherheit constatiren.

Es wurde gefunden für:

$m =$	$C_{7,00}$	$C_{12,00}$	$C_{14,00}^2)$	$C_{15,00}$
0,01	12,51	11,65	11,35	11,16
0,005	—	11,65	11,45	—
0,0025	—	11,64	11,45	—
0,00125	—	11,61	11,46	—
0,000625	12,39	11,57	11,24	11,21
0,0003	—	11,47	—	—

Für die verdünntesten der untersuchten Lösungen ergibt sich allerdings (abgesehen von den Werten bei 15°) eine Abnahme der Werte von  $C$  gegen die verdünnteren Lösungen, aber deren Betrag ist so klein, dass er kaum die Grösse der möglichen Beobachtungsfehler erreicht, und durch eine zufällige Gruppierung dieser hervorgerufen sein kann. Ein Einfluss des grossen Unterschiedes der Strecken, um die sich bei Untersuchung der verschiedenen Concentrationen der Petroleumfaden verschiebt, worin man (mit Rücksicht auf die Benetzung) eine *einseitig* wirkende Ursache für den vorliegenden Gang der Zahlen suchen möchte, ist nicht nachzuweisen. Gegen eine solche Annahme spricht das Resultat zweier Controlversuche, bei denen man die kleinste bei den Hauptversuchen verwendete Chlornatriummenge (ca. 5 mg) statt in reinem Wasser in einer schon 100 mg Salz enthaltenden (0,005 normalen) Lösung zur Auflösung brachte. Die Versuche ergaben für  $C$  bei 12° 11,59 bez. 11,71, im Mittel 11,65 ccm, also den auch bei der directen Herstellung der 0,005 normalen Lösung gefundenen Wert, obwohl die Verschiebung des Fadenendes bei den Controlversuchen nur etwa  $\frac{1}{20}$  der bei dem directen Versuch eintretenden war.

Zur Vergleichung meiner Zahlen mit den von F. Kohlrausch und W. Hallwachs gefundenen, ist aus meinen Beobachtungsdaten das spezifische Gewicht der hergestellten Lösung zu berechnen.

1) Vgl. F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, Wied. Ann. 53. p. 14 ff. 1894.

2) Aelterer Apparat.

$s$  sei das gesuchte spezifische Gewicht der Lösung, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur und Druck,  $s_t$  die Dichte des Wassers bei der Beobachtungstemperatur  $t$  bezogen auf Wasser von  $4^\circ$ ,  $\sigma$  die Dichte des festen Salzes,  $m$  die Anzahl der im Liter enthaltenen Grammoleküle Salz,  $A$  das Äquivalentgewicht des Salzes,  $\Delta V$  die beobachtete, auf ein Liter Lösung umgerechnete Contraction in Cubikcentimetern, so hat man: Volumen der Lösung 1000 ccm, Masse der Lösung  $1000 \cdot s_t$  g, Masse des in der Lösung enthaltenen Salzes  $m \cdot A$  g, Volumen derselben  $m \cdot A / \sigma$  ccm, Masse des in der Lösung enthaltenen Wassers  $1000 \cdot s_t - m A$  g, Volumen desselben:

$$\frac{1}{s_t} [1000 \cdot s_t - m A] \text{ ccm.}$$

Also Volumen vor der Auflösung:

$$1000 \cdot s - \frac{m A}{s_t} + \frac{m A}{\sigma} \text{ ccm,}$$

nach der Auflösung 1000 ccm,

Differenz:

$$\Delta V = 1000 (s - 1) - m \left( \frac{A}{s_t} - \frac{A}{\sigma} \right). \quad 1)$$

$$C = \frac{\Delta V}{m} = 1000 \cdot \left( \frac{s-1}{m} \right) - \left( \frac{A}{s_t} - \frac{A}{\sigma} \right) \text{ ccm.}$$

Bei  $14,07^\circ$  ist  $(A/s_t) - (A/\sigma) = 31,31$  ccm, bei  $18,55^\circ$  31,39.

Für die 0,01 normale Lösung finden Kohlrausch und Hallwachs für  $1000(s-1)/m$  bei  $14,07^\circ$  42,65; bei  $18,55^\circ$  42,38; aus meinen Beobachtungen berechnet sich<sup>2)</sup>: 42,63 bez. 41,95; der für  $18,55^\circ$  berechnete Wert weicht nicht unerheblich von dem von Kohlrausch und Hallwachs beobachteten ab. Für  $14,07^\circ$  dagegen stimmt sowohl der aus der Formel berechnete als auch der der älteren Beobachtungsreihe (Tab. III) angehörende Mittelwert 42,54 gut mit dem von Kohlrausch und Hallwachs gefundenen überein. Auch bei Kohlrausch und Hallwachs zeigt der Wert von  $(s-1)/m$  bei der verdünntesten der von ihm untersuchten Chlornatriumlösungen eine kleine Abnahme gegen den der nächst höheren Concentration angehörenden (für  $m=0,005028$ ,  $(s-1)/m=0,04214$ ; für  $m=0,01005$ ,  $(s-1)/m=0,04238$ ); doch gilt hier das

1) F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, Wied. Ann. 53. p. 37. 1894.

2) Nach Formel (b) p. 278.

Gleiche wie bei meinen extremen Versuchen: die Grösse der Abnahme übersteigt nicht die möglichen Beobachtungsfehler und da meine Versuche noch über das von Kohlrausch und Hallwachs untersuchte Konzentrationsintervall hinaus von der Concentration merklich unabhängige Werte ergeben, darf man das Auftreten der Abnahme wohl einer zufälligen Gruppierung der Versuchsfehler zuschreiben.

Zur Vergleichung der beiderseitigen Genauigkeit diene das folgende:

Es ist  $(s-1)/m$  etwa 0,0430; ein Fehler von 1 Proc. der Grösse  $C$  macht  $(s-1)/m$  um eine Einheit der vierten Decimale unrichtig; der Fehler von  $s$  beträgt in diesem Falle für:

$$\begin{array}{rcl} m = 0,0003 & 3 & \\ m = 0,01 & 100 & \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{rcl} m = 0,0003 & 3 & \\ m = 0,01 & 100 & \end{array}} \right\} \text{Einheiten der achten Stelle.}$$

Nun erreichen aber die Abweichungen der Einzelwerte von  $C$  vom Mittelwerte für die 0,01 normale Lösung nur 0,5 bis 0,6 Proc., folglich ist die daraus berechnete Dichte auf etwa 5 Einheiten der siebenten Decimale sicher; mit wachsender Verdünnung steigt die Fehlergrenze von  $C$ , gleichzeitig aber sinkt der Einfluss eines solchen Fehlers auf den Wert der Dichte. Für die 0,0003 normale Lösung bleibt bei einem möglichen Fehler von 2,3 Proc. für  $C$  (vgl. oben) für  $s$  nur eine Unsicherheit von 7 Einheiten der achten Decimale.

Bei ihren Versuchen mit Chlornatriumlösungen benutzten Kohlrausch und Hallwachs einen Glaskörper, der in der Lösung einen Auftrieb von etwa 130 g erfuhr. Der mögliche Wägungsfehler war  $\pm 0,2$  mg, der Fehler der Dichte kann somit 1—2 Einheiten der sechsten Decimale erreichen. Für die 0,01 normale Lösung entspricht dem eine Unsicherheit von 1—2 Einheiten der vierten Stelle von  $(s-1)/m$ , also ein Fehler von 1—2 Proc. von  $C$ .

Die von Kohlrausch und Hallwachs bei ihren Versuchen mit Chlornatriumlösung erreichte Genauigkeit wird also durch meine Versuche etwas übertroffen, besonders bei den verdünntesten der von mir untersuchten Lösungen. Die Fehlergrenze von  $\pm 1$  Einheit der sechsten Decimale der Dichte bei Kohlrausch und Hallwachs würde bei so starken Verdünnungen (0,0003 normal) einen Fehler von 30 Proc. für  $C$  zulassen, gegen einen möglichen Fehler von  $\pm 2,3$  Proc. bei mir. In der letzten

der citirten Arbeiten<sup>1)</sup> hat allerdings Kohlrausch die Dimensionen des Glaskörpers so vergrößert, dass er einen Auftrieb von etwa 950 g erfährt, die möglichen Wägungsfehler betragen nur  $\pm 0,1$  mg, sodass hierdurch die Dichte bis auf 1 Einheit der siebenten Decimale gefunden wird, eine Genauigkeit, die sich ungefähr mit der von mir erreichten deckt. Chlornatriumlösung wurde mit dieser letzten Versuchsanordnung nicht untersucht.

Die Erreichung der äussersten Genauigkeit mit der von Kohlrausch für das „Auftriebsverfahren“ gewählten Anordnung ist, wie ich schon hervorgehoben habe, daran geknüpft, dass als Versuchstemperatur jene festgehalten wird, bei welcher die Ausdehnungscoefficienten der Lösung und des Senkkörpers einander gleich sind. Nur in diesem Falle dürfte die zur Erhaltung constanter Temperatur getroffene Einrichtung ausreichen. Das von Röntgen vorgeschlagene Verfahren ist dagegen an keine bestimmte Temperatur gebunden.

In dem sehr geringen Zeitaufwand, den der eigentliche Versuch beansprucht, scheint mir ein weiterer Vorzug des Dilatometers vor dem Wägungsverfahren zu liegen: Zweck der Untersuchung ist in beiden Fällen die Vergleichung der Dichte einer verdünnten Lösung mit der des reinen Wassers von gleicher Temperatur und gleichem Druck. Bei Kohlrausch erfordert diese Vergleichung die nicht unbeträchtliche Zeit, welche zwei sorgfältige Wägungen in Anspruch nehmen; zudem können die beiden Wägungen nicht unmittelbar aufeinander folgen, da die zweite erst beginnen kann, wenn die durch das zur Herstellung einer homogenen Lösung unentbehrliche Rühren hervorgerufenen Strömungen sich beruhigt haben. Bei meinen Versuchen geschieht dagegen die Dichtevergleichung durch Beobachtung der Differenz zweier Ablesungen an der Capillare, zwischen denen nicht mehr Zeit (ca. 2 Min.) verstreicht, als gerade zur Herstellung der Lösung nötig ist; das Resultat ist hier somit durch äussere Temperatur- und Druckschwankungen viel weniger gefährdet.

München, Physikal. Inst. d. Universität.

---

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 56. p. 185. 1895.

(Eingegangen 4. November 1901.)

**3. Ueber Schallgeschwindigkeit in Luft  
bei gewöhnlicher und bei hoher Temperatur  
und in verschiedenen Dämpfen;  
von E. H. Stevens.**

(Auszug aus der Heidelberger Dissertation des Verfassers.)<sup>1)</sup>

1. Der Zweck folgender Untersuchung war hauptsächlich die Schallgeschwindigkeit bei hoher Temperatur zu messen. In den gewöhnlichen, zu Schallgeschwindigkeitsmessungen angewandten Apparaten ist es indessen höchst unbequem, oder ganz unmöglich, das untersuchte Gas stark zu erhitzen. Einen geeigneten Apparat hat aber kürzlich Quincke<sup>2)</sup> beschrieben, und ich habe denselben, auf seine Veranlassung, für hohe Temperaturen benutzt. Da es bald klar wurde, dass die Methode eine grössere Genauigkeit gewährt, als man hätte erwarten können, und keiner bisher gebrauchten Methode nachsteht, so habe ich sie auch für eine Untersuchung über Schallgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur benutzt. Im wesentlichen besteht der Apparat aus zwei geraden Röhren. Die weitere, welche ich die Interferenzröhre nennen will, ist an einem Ende geschlossen und enthält das Gas, das man untersuchen will. In der Nähe der Mündung befindet sich die Oeffnung des Resonanzkastens einer Stimmgabel. Die von dort sich ausbreitenden Schallwellen dringen zum Teil in die Interferenzröhre ein, werden am geschlossenen Ende zurückgeworfen und bilden mit den directen Wellen eine stehende Wellenbewegung. In diese weite Röhre schiebt man ein viel engeres, an beiden Enden offenes Rohr ein. Das äussere aus der Interferenzröhre hervorragende Ende desselben ist mit einem Kautschukschlauch versehen, den man in das eine Ohr

1) Diese Untersuchung wurde als Lösung einer von der naturwissenschaftlich-mathematischen Facultät der Universität Heidelberg aufgestellten Preisfrage ausgeführt. Der Arbeit wurde im November 1898 von der Facultät der Preis zuerkannt.

2) G. Quincke, Wied. Ann. **63**. p. 66. 1898.

steckt, während das andere Ohr durch einen passend geformten Siegellackpfropfen geschlossen wird. Dieses Hörrohr verschiebt man in der Interferenzröhre, bis kein Ton oder ein Minimum des Tones wahrgenommen wird, und bestimmt die Lage der Minima mit Hülfe einer auf dem herausragenden Ende des Hörrohres angebrachten Marke, die sich längs einer festen Millimeterteilung bewegt. Dabei ist besonders zu bemerken, dass man die Scala gar nicht anzusehen braucht, während man das Hörrohr hin und her schiebt, um die Minimalstelle zu finden, sodass auf diese Weise jede Ablesung vollständig unabhängig von den vorhergehenden ist. In der That habe ich beim Verschieben des Hörrohres stets die Augen zugemacht: da in den meisten Fällen die einzelnen Ablesungen selten 1 mm vom Mittel abweichen, so ist dies ein genügender Beweis, dass die Methode, obgleich sie etwas subjectiv ist, als zuverlässig betrachtet werden darf.

2. Die Entfernung zweier aufeinander folgender Minimalstellen ist bekanntlich gleich der halben Wellenlänge des betreffenden Tones. Wenn man also noch die Schwingungszahl der benutzten Stimmgabel kennt, so findet man direct die Schallgeschwindigkeit in der Röhre. Bekanntlich ist aber die Schallgeschwindigkeit in Röhren im allgemeinen kleiner als in freier Luft, und um so kleiner, je enger die Röhre. Das wurde von Wertheim<sup>1)</sup>, Regnault und Kundt<sup>2)</sup> experimentell beobachtet, und von Helmholtz und noch vollständiger von Kirchhoff<sup>3)</sup> theoretisch untersucht. Wenn  $V$  die Schallgeschwindigkeit in freier Luft,  $v$  dieselbe in einer Röhre vom Durchmesser  $2r$  bezeichnet für einen Ton, dessen Schwingungszahl  $n$  ist, so haben wir nach Kirchhoff

$$v = \frac{V}{1 + \frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi n}}} = V \left( 1 - \frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi n}} \right) \text{ angenähert}$$

oder

$$V - v = \frac{V\gamma}{2r\sqrt{\pi n}}.$$

1) G. Wertheim, Ann. de Chim. et de Phys. (3) 23. p. 454, 455 und 457. 1848.

2) A. Kundt, Pogg. Ann. 135. p. 337 u. 527. 1868.

3) G. R. Kirchhoff, Pogg. Ann. 134. p. 177. 1868.



Hierin ist  $\gamma$  eine Constante (d. h. constant, wenn man nur  $r$  und  $n$  ändert), deren Wert von der Wärmeleitungsfähigkeit, Wärmestrahlung und inneren Reibung des Gases abhängt. Wenn man nun in zwei Röhren, deren Durchmesser  $2r_1$  und  $2r_2$  sind, die Schallgeschwindigkeiten  $v_1$  und  $v_2$  findet, so hat man durch Elimination von  $\gamma$  und  $n$  aus zwei solchen Gleichungen wie oben

$$V = \frac{v_1 r_1 - v_2 r_2}{r_1 - r_2}.$$

In dieser Weise ist die Formel unter Benutzung von drei oder mehr Röhren vielfach geprüft und bestätigt worden, so von Schneebeli<sup>1)</sup>, Seebeck<sup>2)</sup> und namentlich von Kayser<sup>3)</sup>, Low<sup>4)</sup> und Blaikley.<sup>5)</sup> Ich habe dieselbe Formel angewendet und, was den Einfluss des Röhrendurchmessers anbelangt, sie noch genauer bestätigt gefunden als vorhergehende Beobachter, wie man aus den unten angegebenen Resultaten ersehen wird.

3. Man kann natürlich auch die viertel Wellenlänge des benutzten Tones bestimmen, welche gleich der Entfernung vom Boden der Interferenzröhre bis zum ersten Minimum ist. Ist die stehende Wellenbewegung regelmässig, so sollte offenbar diese Entfernung wenigstens sehr nahezu gleich der Hälfte der halben Wellenlänge sein. Thatsächlich fand ich immer, dass die so bestimmte viertel Wellenlänge zwar etwas weniger constant als die halbe Wellenlänge und ein bischen grösser als die Hälfte davon war, aber doch ein nur in engen Grenzen veränderliches Verhältnis zu derselben behielt. Wie meine Erfahrung lehrt, gewährt die Unveränderlichkeit dieses Verhältnisses eine wertvolle Controle für die Regelmässigkeit der stehenden Wellenbewegung und die Zuverlässigkeit der daraus berechneten Werte der Schallgeschwindigkeit im Rohr.

4. Es wurde durch besondere Versuche bewiesen, dass die erste halbe Wellenlänge innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler gleich dem Mittelwert der nächst folgenden halben Wellenlängen ist. Als Beispiele solcher Beobachtungen

1) H. Schneebeli, Pogg. Ann. 136. p. 296. 1869.

2) A. Seebeck, Pogg. Ann. 139. p. 104. 1870.

3) H. Kayser, Wied. Ann. 2. p. 218. 1877.

4) J. W. Low, Wied. Ann. 52. p. 641. 1894.

5) D. J. Blaikley, Proc. Phys. Soc. London 6. p. 228. 1884.

mögen folgende genügen, die nicht besonders ausgewählt sind, sondern mittlere Werte nacheinander folgender halber Wellenlängen darstellen.

Mit Gabel = 600,88.

mm	mm	mm
287,4	286,9	287,1 in 4 cm-Porzellanrohr bei 22,2°
285,1	284,0	286,4 „ „ „ „ 18,8°

Mit Gabel = 508.

mm	mm
336,9	337,3 in 4 cm-Porzellanrohr bei 18,8°
337,4	336,4 „ „ eisernem Rohr „ 18,9°

Ich habe also in den endgültigen Beobachtungen nur die erste halbe Wellenlänge gemessen, weil die nacheinander folgenden Minima der Tonstärke immer weniger scharf werden, und es ausserdem sehr umständlich wäre, eine mehrere Minima fassende Röhre zu benutzen.

5. Eine Reihe besondere Versuche zeigten, dass die besten Resultate mit Röhren aus glasiertem Porzellan, dessen Enden eben waren, erreicht wurden. Zuerst wurde die Schallgeschwindigkeit in trockener Luft bei Zimmertemperatur untersucht. Ich benutzte drei Röhren aus glasiertem Porzellan von ungefähr 140 cm Länge und 3 mm Wanddicke. Ihre Durchmesser betrugen 40,4 mm, 29,5 mm und 20,2 mm. Die benutzte Röhre lag horizontal auf einem 3,5 m langen Brett in einer passenden Rinne. Das Hörrohr bestand gleichfalls aus Porzellan, es war 160 cm lang, hatte einen lichten Durchmesser von 4 mm und eine Wanddicke von 0,75 mm. An zwei Stellen desjenigen Teiles dieses Hörrohres, welcher in der Interferenzröhre lag, wurde dasselbe mit Asbest umwickelt, um eine möglichst geräuschlose Verschiebung des Hörrohres zu haben. Das andere Ende war mit harter Reibung in einen Kork eingesetzt und dieser mit Siegellack vertical auf einem gläsernen Objectträger befestigt, dessen Kante beim Verschieben des Hörrohres gerade gegen den Rand des am Brett befestigten Millimetermaassstabes vorbeiglitt. In dieser Weise wurde die auf  $\frac{1}{10}$  mm genaue Ablesung der Lage des Hörrohres ermöglicht. Der Bequemlichkeit halber wurde alles so eingerichtet, dass beim Anliegen des Hörrohrendes am Boden der Interferenzröhre die Ablesung Null war.

6. Die Stimmgabel, die ich hauptsächlich benutzte, wurde von Dr. R. König in Paris bezogen und machte angeblich 300 ganze Schwingungen in der Secunde. Um dies zu controliren bestimmte ich die Schwingungszahl mittels der bekannten Registrirmethode, und fand 299,99 als Mittel aus 25 Bestimmungen, deren grösste Abweichungen vom Mittelwert etwa  $\frac{1}{600}$  betrug. Dazu kommt aber noch eine Correction wegen der Platinspitze die auf der Gabelzinke befestigt war und als Schreibspitze diente. Diese Correction, durch Schwebungen mit einer anderen Gabel von nahezu gleicher Schwingungszahl ermittelt, betrug 0,21, und daraus folgt für die Schwingungszahl meiner Gabel der Wert 300,20. Zur weiteren Controle dieser Zahl verglich ich durch Schwebungen die König'sche Gabel mit einer für diesen Zweck von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geachten Gabel, und fand 300,17 aus 15 Bestimmungen. Der Unterschied beträgt nur  $\frac{1}{10000}$  des Ganzen und liegt wohl innerhalb der wahrscheinlichen Fehlergrenzen der übrigen Teile der Untersuchung. Ich habe 300,19 als Schwingungszahl angenommen. Die Gabel wurde so aufgestellt, dass ihr hölzerner Resonanzkasten senkrecht zur Interferenzröhre lag, mit seiner Mündung dicht an der Mündung des letzteren, und wurde vor jeder Einstellung mit einem Violinbogen angestrichen.

7. Um trockene Luft in den Röhren zu haben, verfuhr ich folgendermaassen. Vor jedem Beobachtungssatze wurde die Röhre gründlich erwärmt und gleichzeitig wurde mit der Wasserluftpumpe ein langsamer Strom von getrockneter Luft durchgesaugt. Während die Röhre sich abkühlte, setzte ich das Durchsaugen trockner Luft fort, und dann legte ich die Röhre in die Brettrinne, schob das gleichfalls getrocknete Hörrohr hinein und maass die Temperatur der Luft in der Röhre und der äusseren Zimmerluft. Dann wurde mittels einer kleinen Compressionspumpe Zimmerluft durch einen Trockenapparat (der aus einer Waschflasche und vier langen Perlröhren mit concentrirter Schwefelsäure bestand) durch das Hörrohr in die Interferenzröhre hineingeblasen. Sofort darauf wurde beobachtet und die Temperatur wieder gemessen: in keinem Falle hat sich dieselbe, weder in der Röhre noch draussen, um mehr als  $\frac{1}{10}^{\circ}$  geändert. Die Beobachtungen

wurden in einem Zimmer von ausserordentlich constanter Temperatur gemacht: mehrere Tage lang schwankte dieselbe kaum um  $1^{\circ}\text{C}$ .

Man könnte glauben, dass die feuchte Zimmerluft hineindiffundiren würde und die Resultate beeinträchtigen. Nach meiner Erfahrung findet eine solche Diffusion nur sehr langsam statt, denn nachdem die Röhre eine Stunde lang offen geblieben war, konnte ich niemals eine Aenderung der Wellenlänge bemerken. Ein paar Mal probirte ich nach 3—4 Stunden, doch war auch dann keine Aenderung mit Sicherheit wahrzunehmen.

8. Da das zweite Minimum gewöhnlich etwas weniger scharf als das erste war, so machte ich zuerst zehn Ablesungen dieses Minimums, dann zehn des ersten und wieder zehn des zweiten. Die Mittelwerte der ersten und letzten zehn Ablesungen unterschieden sich gewöhnlich um 0,0—0,4 mm, sehr selten um mehr als 0,5 mm, nur einmal betrug dieser Unterschied 1 mm. Ich benutzte immer das rechte und das linke Ohr abwechselnd, ohne irgend einen bemerkenswerten Unterschied finden zu können. Aus dem Protocolle meiner Beobachtungen gebe ich folgendes Beispiel eines Ablesungssatzes in der 2 cm-Porzellanröhre bei  $19,5^{\circ}$ .

Minimum 2	Minimum 1	Minimum 2
851,0 mm	287,4 mm	852,3 mm
852,5	287,6	852,5
851,9	287,5	850,5
851,2	287,1	854,3
853,5	287,1	852,2
851,6	287,5	851,7
852,5	287,7	853,7
851,0	287,7	853,2
852,3	287,4	852,4
852,6	286,8	852,0
852,0 mm	287,4 mm	852,4 mm

$$\begin{aligned}\text{Halbe Wellenlänge} &= 852,2 \text{ mm} - 287,4 \text{ mm} \\ &= 564,8 \text{ mm}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Verhältnis: } \frac{\text{Viertel Wellenlänge}}{\text{Halbe Wellenlänge}} &= \frac{287,4}{564,8} \\ &= 0,509.\end{aligned}$$

9. In den drei Porzellanröhren machte ich im ganzen 50 solcher Beobachtungssätze wie oben. Als ein Beispiel der erreichten Genauigkeit möge folgende vollständige Tabelle der Messungen in einer Röhre dienen, worin Temperatur, beobachtete halbe Wellenlänge und daraus berechneter Wert der Schallgeschwindigkeit bei 0° angegeben sind; letztere wurde durch die Formel berechnet

$$v_t = v_0 \sqrt{1 + \alpha t}, \text{ wo } \alpha = 0,00367.$$

Tabelle I.

Trockene Luft in 40,4 mm-Porzellanröhre.

$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$v_0$	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$v_0$
20,0°	567,7 mm	329,0	19,6°	568,2 mm	329,5
20,0	568,7	329,6	19,7	567,7	329,2
19,5	567,2	329,0	19,8	568,3	329,5
19,7	567,9	329,3	19,5	567,4	329,1
19,8	567,5	329,0	19,6	568,0	329,4
19,9	567,8	329,1	19,8	568,5	329,6
19,0	568,3	329,9	19,8	568,2	329,4
19,2	568,4	329,8	19,8	568,2	329,4
19,4	567,8	329,4	19,8	568,0	329,3
19,5	568,1	329,5	19,64°	567,95 mm	329,33
19,4	567,0	328,9			

Mittlerer Fehler 0,23 m/sec = ca.  $\frac{1}{1400}$ .

10. Die nachstehende Tab. II enthält eine Uebersicht der Resultate in den drei Porzellanröhren.

Tabelle II.

Trockene Luft in Porzellanröhren.

Röhre	$2r$	Anzahl Beobachtungssätze	Mittlerer Fehler	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$v_0$
	mm		m/sec		mm	m/sec
I	40,4	20	0,23	19,64°	567,95	329,33
II	29,5	10	0,16	20,91	567,98	328,63
III	20,2	20	0,23	19,33	564,18	327,32

Combiniren wir diese Resultate nach der in § 2 auseinander gesetzten Methode, so finden wir aus

$$\text{I und II: } V_0 = 331,23 \text{ m/sec}$$

$$\text{I und III: } V_0 = 331,30 \text{ „}$$

$$\text{II und III: } V_0 = 331,47 \text{ „}$$

$$331,33 \text{ m/sec}$$

11. Ferner habe ich zwei Röhren aus Chamotte benutzt. Die Beobachtungen wurden genau wie oben beschrieben gemacht, und die Resultate sind in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle III.

Trockene Luft in Chamotteröhren.

Röhre	2 r	Anzahl Beobachtungsätze	Mittlerer Fehler	t	$\frac{\lambda}{2}$	$v_0$
	mm		m/sec		mm	m/sec
I	46	10	0,23	20,81°	568,40	328,93
II	23	10	0,31	20,27	563,82	326,57

Hieraus folgt  $V_0 = 331,30$  in freier Luft, während in den Porzellanröhren 331,33 gefunden wurde — eine vorzügliche Uebereinstimmung. Als Gesamtergebnis dieser Untersuchung haben wir also 331,32 m/sec — oder, auf die erste Decimalstelle abgerundet, 331,3 — als die Schallgeschwindigkeit in trockener Luft bei 0°. In Bezug darauf bemerke ich erstens, dass die einzige theoretische Voraussetzung, d. h. die Richtigkeit der Kirchhoff'schen Formel, im Laufe der Untersuchung selbst aufs genaueste bewiesen worden ist, und zweitens, dass man mit grosser Wahrscheinlichkeit alle in die Rechnung eingehenden Grössen als bis auf  $\frac{1}{3000}$  genau betrachten kann.

12. Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass aus den bisher angestellten Untersuchungen der Schallgeschwindigkeit drei der wichtigsten (nämlich die von Regnault, von Violle und Vautier<sup>1)</sup> und von Low<sup>2)</sup> in mit Wasserdampf gesättigter Luft ausgeführt wurden, und dass alle diese Beobachter, obwohl sie natürlich die Dichtigkeit des Wasserdampfes berücksichtigen

J. Violle u. T. Vautier, Ann. de Chim. et de Phys. (6) 19. p. 306. 1890.

2) J. W. Low, Wied. Ann. 52. p. 641. 1894.

sichtigt haben, doch eine andere, wegen der Anwesenheit des Wasserdampfes erforderliche Correction vernachlässigt haben. Es ist nämlich  $k$ , das Verhältniß der specifischen Wärmen, bei Wasserdampf kleiner als bei Luft. Also fanden diese Beobachter einen Wert für die Schallgeschwindigkeit, der etwas kleiner als der richtige Wert in trockener Luft ist. Um diese Correction zunächst theoretisch zu untersuchen<sup>1)</sup>, wollen wir annehmen, dass der Wert von  $k$  für ein Gasgemisch gleich ist dem aus dem Volumen und  $k$  der verschiedenen Bestandteile berechneten Werte. Es seien also  $S$  die Spannkraft des Wasserdampfes,  $B$  der Barometerstand,  $k$  das Verhältniß der specifischen Wärmen für Luft,  $k'$  das Verhältniß der specifischen Wärmen für Wasserdampf,  $k_1$  das Verhältniß der specifischen Wärmen für die feuchte Luft,  $D_1$  die Dichtigkeit der feuchten Luft.

Dann ist bekanntlich

$$D_1 = 1 - \frac{3}{8} \frac{S}{B}.$$

Für das Verhältniß der specifischen Wärmen bei der feuchten Luft haben wir nach der oben gemachten Annahme:

$$k_1 = \frac{Sk' + k(B - S)}{B} = \frac{kB - (k - k')S}{B} = k \left\{ 1 - \frac{S}{B} \left( 1 - \frac{k'}{k} \right) \right\}.$$

Daraus lässt sich leicht berechnen

$$(\alpha) \quad V_{tr} = V_f \sqrt{1 - \frac{S}{B} \left( \frac{k'}{k} - \frac{3}{8} \right)},$$

wo  $V_{tr}$  und  $V_f$  die Schallgeschwindigkeiten in trockener und feuchter Luft sind.

Die erwähnten Beobachter<sup>2)</sup> benutzten die Formel

$$(\beta) \quad V_{tr} = V_f \sqrt{1 - \frac{3}{8} \frac{S}{B}}.$$

1) Da ähnliche Betrachtungen von Leduc (Compt. rend. 127. p. 660. 31. Oct. 1898) und Violle (Compt. rend. 127. p. 904. Dec. 1898) angestellt worden sind, so erlaube ich mir darauf aufmerksam zu machen, dass dieser Teil meiner Untersuchung schon im November 1898 geschrieben und von der Faculté preisgekrönt war.

2) Vgl. z. B. H. V. Regnault, Rél. des Exp. 3. p. 85. 1870; J. Violle u. Vautier, l. c. p. 331.



Um zu sehen, wie gross die Abweichung wird, nehmen wir an

$$k = 1,4,$$

$$k' = 1,3,$$

$$B = 755 \text{ mm},$$

$$S = 15 \text{ mm},$$

$$V_r = 331 \text{ m/sec.}$$

Dann wäre nach Formel ( $\alpha$ )

$$V_{tr} = 330,00 \text{ m/sec},$$

aber nach Formel ( $\beta$ )

$$V_{tr} = 329,77 \text{ m/sec},$$

oder in einem solchen Falle wäre das so berechnete Resultat 0,23 m/sec zu klein, wenn  $k'/k$  den angenommenen Wert hätte, welcher wenigstens nicht weit vom wahren Werte sein kann.

13. Es war nun von Interesse, dieses Resultat experimentell zu prüfen. Ich benutzte also die innere Röhrenwand mit Wasser, und beobachtete nach ungefähr einer halben Stunde, wie gewöhnlich. Folgende Tabelle enthält die Resultate. Hier ist  $v_0$  nach Formel ( $\beta$ ) berechnet.

Tabelle IV.

Gesättigte Luft in Porzellanröhren.

Röhre	$2r$	Anzahl Beobachtungsätze	Mittlerer Fehler	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$v_0$
	mm		m/sec		mm	m/sec
I	40,4	10	0,09	16,75°	566,28	328,85
II	29,5	10	0,26	19,67	568,17	328,04
III	20,2	16	0,39	17,24	563,17	326,78

Aus I und II folgt  $V_0 = 331,04 \text{ m/sec}$

„ I „ III „  $V_0 = 330,92 \text{ „}$

„ II „ III „  $V_0 = 330,79 \text{ „}$

330,92 m/sec

während bei trockener Luft in denselben Röhren 331,33 gefunden wurde.

14. Wir haben demnach gefunden, dass die Formel ( $\beta$ ) zu kleine Werte giebt, und zwar beträgt die nötige Correction, wenn die Untersuchung bei einer mittleren Temperatur von etwa  $18^\circ$  ausgeführt worden ist, 0,4 m/sec, beträgt also beinahe doppelt so viel, wie die in § 12 entwickelte Formel ( $\alpha$ ) ergibt. Mithin kann, wenigstens wenn die Luft mit Wasserdampf gesättigt ist, das wahre Verhältniss der spec. Wärmen  $k$  des Gasgemisches nicht so berechnet werden, wie wir es in § 12 thaten. Nach der angestellten Betrachtung wird es jetzt klar, dass die Resultate der grossen Untersuchung, die Low<sup>1)</sup> mit drei Röhren und fünf Gabeln ausführte, einer Correction wegen des vorhandenen Wasserdampfes bedürfen. Auch sollte man die Low'sche Rechnungsweise verbessern. Low hat nämlich für die Formel  $v_0 = v_i / \sqrt{1 + \alpha t}$  die Annäherung benutzt  $v_0 = v_i (1 - \frac{1}{2} \alpha t)$ , welche aber nicht genügend genau ist, und Werte liefert, die z. B. bei  $20^\circ$  etwa 0,63 m/sec zu klein sind. Ich habe also das ganze Low'sche Beobachtungsmaterial unter Berücksichtigung dieser zwei Correctionen von neuem ausgerechnet. Die Durchmesser seiner Röhren I, II, III waren 28 mm, 17,1 mm und 9,35 mm. Als Gesamtmittel der mit den fünf Gabeln gemachten Messungen finde ich aus Röhren I und II, 331,44 m/sec, aus I und III 331,72 und aus II und III 332,02. Der endgültige Mittelwert ist also 331,73 m/sec, statt des von Low angegebenen Wertes 330,88. Dabei ist aber zu bemerken, dass der aus den Röhren I und II abgeleitete Wert entschieden den anderen vorzuziehen ist, weil im Rohr III die Abweichungen der einzelnen Messung voneinander sehr viel grösser waren als in den anderen Röhren (wo sie nie 2 m/sec erreichten), denn sie betrugen häufig 4—5 und sogar 6 m/sec. Ausserdem kann es nicht ohne Bedeutung sein, dass in den ausgedehnten Untersuchungen von Low, von Kayser und von Blaikley die aus den weitesten Röhren berechneten Werte immer die kleinsten sind (vgl. § 15). In dem Falle sind ohne Zweifel diese kleineren Werte vorzuziehen, denn je enger die Röhre ist, desto bedeutender sind im allgemeinen alle Beobachtungsfehler, und desto wahrscheinlicher wird es, dass die Kirchhoff'sche Theorie oder wenigstens die

1) J. W. Low, Wied. Ann. 52. p. 641. 1894.

daraus abgeleitete Annäherungsformel ihre strenge Gültigkeit nicht mehr beibehält. Danach dürfen wir als endgültiges Resultat der Low'schen Untersuchung 331,4 m/sec annehmen.

15. Die sonst wichtigsten Untersuchungen über Schallgeschwindigkeit in kurzen Röhren sind die von Kayser, von Wüllner und von Blaikley. Kayser<sup>1)</sup> benutzte die Kundt'sche Methode mit fünf verschiedenen Glasröhren, unter Anwendung der transversalen Schwingungen von Stahlstäben. Mit einem Stab fand er Resultate, die zwischen 331,17 und 332,87 m/sec lagen, deren Mittel 332,5 m/sec betrug. Aus den mit dem zweiten Stab gefundenen Resultaten lässt sich als Mittel 331,65 berechnen, aus Werten, die zwischen 330,9 und 333,5 liegen. Sehr bemerkenswert ist es aber, dass man, wenn man die in den weitesten Röhren mit beiden Stäben gefundenen Werte nimmt, 331,35 bekommt. Kayser zog aber die erste Reihe vor, und gab 332,5 m/sec als Resultat seiner Untersuchung an. Blaikley<sup>2)</sup> benutzte fünf Orgelpfeifen und fand 331,68 m/sec. Doch giebt die weiteste Pfeife in diesem Falle auch nur 331,4 m/sec. Der Haupteinwand, den man indessen gegen diese und auch gegen die wertvolle Untersuchung Wüllner's<sup>3)</sup> zu machen hat, betrifft die Bestimmung der Tonhöhe, die, wie es scheint, gänzlich von der angegebenen Schwingungszahl der benutzten König'schen Gabeln abhing. So gut diese Gabeln zweifellos sind, so kann man doch nicht eine entscheidende Untersuchung über Schallgeschwindigkeit machen, ohne die Schwingungszahlen der benutzten Gabeln unabhängig zu controliren. Ausserdem geschah bei der Wüllner'schen Untersuchung der Vergleich mit der König'schen Gabel nur mittels des Monochordes. Dies genügte freilich für seinen Zweck (eine Vergleichung der Schallgeschwindigkeit bei 0° und 100°) vollständig, aber für einen absoluten Wert kann man nicht das so gefundene Resultat als überlegen oder sogar gleichbedeutend mit den anderen hier angeführten Resultaten betrachten.<sup>4)</sup>

1) H. Kayser, Wied. Ann. 2. p. 218—241. 1877.

2) D. J. Blaikley, Proc. Phys. Soc. 4. p. 228. London 1884.

3) A. Wüllner, Wied. Ann. 4. p. 321—341. 1878.

4) Wie z. B. Leduc es gethan hat. Compt. rend. 127. p. 660 bis 662. 1898.

## 16. Aus der Kirchhoff'schen Formel

$$V - v = \frac{V\gamma}{2r\sqrt{\pi n}}$$

folgt

$$\gamma = \frac{V-v}{V} 2r\sqrt{\pi n}.$$

Reducirt man die Werte der Tabelle II auf dieselbe Temperatur von 20°, so hat man

in Röhre	I	bei 20°	$v = 341,18$	m/sec
"	"	II	" 20°	$v = 340,49$ "
"	"	III	" 20°	$v = 339,13$ "

Aus I und II	folgt	$V_{20} = 343,05$	m/sec
" I	" III	" $V_{20} = 343,23$	"
" II	" III	" $V_{20} = 343,44$	"
<hr/>			
343,24 m/sec			

Hiernach beträgt die Verringerung  $V - v$

in Röhre	I	( $2r = 40,4$ mm)	2,06	m/sec
"	"	II ( $2r = 29,5$ " )	2,75	"
"	"	III ( $2r = 20,2$ " )	4,11	"

woraus nach der Formel oben

in Röhre	I	$\gamma = 0,0074$
"	"	II $\gamma = 0,0073$
"	"	III $\gamma = 0,0074$
oder im Mittel $\gamma = 0,0074$		

Ich bemerke, dass man, wenn man den oben für  $V_{20}$  gefundenen Wert 343,24 m/sec auf 0° reducirt,  $V_0 = 331,32$  m/sec bekommt, d. h. dasselbe wie nach der etwas anderen Rechnungsweise des § 10 gefunden wurde. Für  $\gamma$  bei feuchter Luft findet man aus Tab. IV  $\gamma$  bei 17° = 0,0089. In Glasröhren, unter sonst ähnlichen Bedingungen, hätte Low  $\gamma = 0,0087$  für feuchte Luft gefunden, wenn er die Rechnung in derselben Weise wie ich durchgeführt hätte. In den Chamotterröhren ist bei 20°  $\gamma = 0,010$ .

## 17. Nach der Theorie von Kirchhoff ist nun

$$\gamma = \sqrt{\mu} + \left( \frac{a}{b} - \frac{b}{a} \right) \sqrt{v},$$

wo  $\mu$  die innere Reibung des Gases bedeutet,  $v$  dessen Wärmeleitungsfähigkeit, und  $a$  und  $b$  der wahre und der Newton'sche

Wert der Schallgeschwindigkeit sind. Wenn man die üblichen Werte für  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $a$  und  $b$  in diese Formel einsetzt, findet man  $\gamma = 0,00588$ . Sehr oft in der Literatur findet man diesen Wert als den experimentell zu erwartenden citirt. Das ist jedoch nicht zulässig, wie Kirchhoff selbst deutlich sah, denn er sagt<sup>1)</sup>: „Die Grösse der beobachteten Verringerungen (d. h. der  $V - v$ , welche sämtlich Werte für  $\gamma$  liefern, die grösser als 0,00588 sind) im allgemeinen widerspricht der theoretischen Formel nicht, da in dieser der Coefficient der Wärmeleitung  $\nu$  vorkommt, der, wenn die Strahlung berücksichtigt werden soll, so weit ich sehe, auch nicht näherungsweise geschätzt werden kann . . . . Wird die glatte Oberfläche der Röhre in eine raue verwandelt, so muss der Einfluss der Reibung sowohl als der Wärmeleitung zunehmen, die Schallgeschwindigkeit also kleiner werden“. Etwas Derartiges habe ich in den Chamotteröhren im Vergleich mit den Porzellanröhren in der That gefunden. Wahrscheinlich aus demselben Grunde war  $\gamma$  bei trockener Luft beträchtlich kleiner als bei feuchter, denn im letzten Falle war die Röhrenwand mit vielen feinen Wassertropfen bedeckt.

18. In ähnlicher Weise wie oben fand Kayser<sup>2)</sup> bei der Kundt'schen Methode  $\gamma = 0,0235$ : dieser hohe Wert beruht wahrscheinlich auf der Anwesenheit des Staubes, und darf durchaus nicht ohne weiteres auf andere Fälle angewendet werden, wie die von Low und mir gefundenen Werte aufs deutlichste zeigen. Trotzdem benutzten Violle und Vautier<sup>3)</sup> diesen Wert zur Correction ihrer höchst genau und elegant ausgeführten Messung der Schallgeschwindigkeit in der Wasserleitung bei Grenoble, und hielten das so gefundene Resultat (in Bezug auf diese Correction) für auf 0,05 m/sec genau. Freilich stimmt dieser Wert mit den auf ähnliche Weise aus den Regnault'schen Bestimmungen ausgerechneten Werten gut überein. Dies war aber offenbar reiner Zufall, und das einzige zulässige Verfahren wäre, die Regnault'schen Werte mit dem von Violle und Vautier gefundenen unter Elimini-

---

1) l. c. p. 190.

2) l. c. p. 237.

3) l. c. p. 333.

nation des Röhrendurchmessers zu combiniren, denn man darf wohl annehmen, dass die Leitungen, die Regnault bez. Violle und Vautier benutzten, ähnlich genug gebaut waren, um diese Rechnungsweise zu rechtfertigen. Jedenfalls hat man keine andere Methode, um das Resultat von Violle und Vautier zu verwerten. Die Rechnung lautet also folgendermaassen:

Rohr	Beobachter	Durchmesser des Rohres	$v_0$
I	Regnault	110 cm	330,52 m/sec
II	"	30 "	328,96 "
III	"	10,8 "	326,66 "
IV	Violle und Vautier	70 "	330,33 "
aus I und II folgt $V_0 = 331,10$ m/sec			
" I	III	"	" = 330,94 "
" II	III	"	" = 330,25 "
" IV	I	"	" = 330,85 "
" IV	II	"	" = 331,86 "
" IV	III	"	" = 331,00 "
Mittel 330,92 m/sec.			

Ferner glauben Violle und Vautier, dass ein paar hinzuzufügende, aber unberechenbare, kleine Correctionen (die grösstenteils die Regnault'schen Beobachtungen auch betreffen) „beinahe 0,1 m/sec“ betragen: also wird das Resultat  $330,93 + 0,09$  oder  $331,02$  m/sec. Dazu kommt aber noch die von mir untersuchte Correction wegen des Wasserdampfes. Bei Violle und Vautier war die Temperatur etwa  $12^\circ$ , der Dampfdruck etwa 11 mm, also die Correction wahrscheinlich 0,25–0,30 m/sec, und das endgültige Resultat demnach rund 331,3 m/sec, in sehr befriedigender Uebereinstimmung mit meinem und dem corrigirten Low'schen Werte. Ich möchte besonders hervorheben, dass die Regnault'schen Messungen in Röhren, wenn man sie richtig verwertet, gar nicht den Schluss begründen, den Regnault selbst daraus gezogen hat, dass nämlich die Schallgeschwindigkeit bei  $0^\circ$  etwa 330,6 m/sec beträgt. Dafür sprechen nur seine Messungen in freier Luft, dagegen die höheren Werte, die so viele andere Beobachter gefunden haben. Da nun die grossen Untersuchungen, die Regnault, Violle und Vautier und Low in Röhren durchgeführt haben, übereinstimmend mit meinen Beobachtungen

331,3 m/sec ergeben, dürfen wir diesen als den zuverlässigsten, bisher gefundenen Wert der Schallgeschwindigkeit in trockener Luft bei 0° betrachten.

19. Es wird von Interesse sein, die Resultate der wichtigsten Untersuchungen über Schallgeschwindigkeit in Luft anzugeben, nebst den daraus berechneten Werten von  $k$ , dem Verhältnis der specifischen Wärmen bei constantem Druck und bei constantem Volumen.

#### A 1. Versuche in freier Luft.

	$V_0$	$k$
Académie des Sciences (Paris) . . . .	332,0	1,406
Bureau des Longitudes (Paris) . . . .	331,2	1,400
Moll und van Beek <sup>1)</sup> . . . . .	332,77	1,413
Bravais und Martins (Faulhorn) . . . .	332,4	1,409
Regnault (Paris) . . . . .	330,71	1,395
Stone (Kapstadt) . . . . .	332,4	1,410

#### A 2. Versuche in langen Röhren.

	$V_0$	$k$
Regnault . . . . .	330,5	1,394
Le Roux . . . . .	330,7	1,395
Violle und Vautier . . . . .	331,10	1,399
Regnault und Violle und Vautier . . (wie oben corrigirt)	331,3	1,401

#### B. Versuche in kurzen Röhren.

	$V_0$	$k$
Wüllner . . . . .	331,90	1,405
Kayser . . . . .	332,5	1,411
Kayser, aus den weitesten Röhren . .	331,35	1,401
Low, wie oben corrigirt . . . . .	331,4	1,401
Blaikley . . . . .	331,68	1,404
Blaikley, aus den weitesten Röhren . .	331,4	1,401
E. H. Stevens . . . . .	331,32	1,401

1) Nach Berechnung von Schröder van der Kolk, Pogg. Ann. 124. p. 453. 1865.



20. Ich habe  $k$  aus der Formel berechnet:

$$V = \sqrt{\frac{0,760 \times 13,596 \times 9,8095}{\frac{1}{773,24}}} k,$$

denn in Paris, wo  $g = 9,8095 \text{ m/sec}^2$ , ist das Gewicht von 1 ccm Luft  $= \frac{1}{773,24} \text{ g.}^1)$  Wenn man die Berechnung von  $k$  bis zur vierten Stelle fortsetzt, findet man aus  $V = 331,32$ ,  $k = 1,4006$ . Dies soll eigentlich nur bedeuten, dass  $k$  zwischen 1,400 und 1,401 liegt. Nebenbei bemerke ich, dass es keinen Sinn hat, wenn man solche Werte wie  $V = 331,676$  (Blaikley), 331,898 (Wüllner) oder  $k = 1,40526$  (Wüllner) angiebt, als ob man diese Grössen bis auf  $\frac{1}{300000}$  oder  $\frac{1}{150000}$  genau bestimmen könnte. Ich füge jetzt die wichtigsten direct gemessenen Werte von  $k$  hinzu.

Röntgen . . . . .	1,4053
Paquet . . . . .	1,4038
Joly (aus $C_p$ ) . . . . .	1,3926, wenn $C_p = 0,2389$
Manœuvrier . . . . .	1,3924
Lummer und Pringsheim .	1,4025

Die beste Bestimmung scheint diejenige von Lummer und Pringsheim zu sein, mit welcher der oben aus der Schallgeschwindigkeit abgeleitete Wert in befriedigender Uebereinstimmung steht, sodass man es für sehr wahrscheinlich halten darf, dass  $k = 1,401$  bei etwa  $20^\circ$  ist.

21. Ich habe weiter die Schallgeschwindigkeit in Luft bei ungefähr  $100^\circ$  untersucht. Zu diesem Zwecke wurden die Porzellanröhren mit trockener Luft gefüllt und in Dampfbädern (die etwa 15 cm länger als die dreiviertel Wellenlänge in den Röhren waren) ungefähr eine Stunde erhitzt, dann wurde trockene Luft wieder hineingeblasen und nach einer halben Stunde wurde wie gewöhnlich beobachtet. Hierbei lag das geschlossene Ende der Interferenzröhre etwas höher, als das offene Ende, um Luftströmungen durch Dichtigkeitsunterschiede zu vermeiden. Die Resultate gebe ich in den folgenden Tabellen

1) Lord Rayleigh, Nature 47. p. 570. 1893.

an; die Temperaturen sind aus dem beobachteten Barometerstand berechnet.

Tabelle V.

Trockene Luft in Porzellanröhren.

Röhre	$2r$	Anzahl Beobachtungssätze	Mittlerer Fehler	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$v_0$
	mm		m/sec		mm	m/sec
I	40,4	10	0,14	99,68°	642,18	329,97
II	29,5	10	0,22	99,58	641,18	329,51
III	20,2	10	0,16	99,60	639,79	328,77

Aus I und II folgt  $V_0 = 331,23$  m/sec

I „ III „  $V_0 = 331,19$

II „ III „  $V_0 = 331,13$

oder im Mittel  $V_0 = 331,18$  m/sec

während durch Versuche in denselben Röhren bei etwa 20°  $V_0 = 331,33$  gefunden wurde. Das deutet auf eine kleine Aenderung in  $k$ , wonach

$$\frac{331,18}{331,33} = \sqrt{\frac{k_{100}}{k_{20}}}$$

und wenn  $k_{20} = 1,4006$ , finden wir hieraus  $k_{100} = 1,3993$ , oder eine Abnahme von etwa  $\frac{1}{1000}$ .

22. Meines Wissens haben nur Kundt und Wüllner diese Frage schon untersucht. Kundt<sup>1)</sup> mittels seines „Doppelrohres“ fand so gut wie keine Aenderung im Wert von  $k$  zwischen 0° und 100°. Die Versuche waren aber nicht sehr zahlreich, und stimmten teilweise nur schlecht überein. Wüllner<sup>2)</sup> fand  $k$  bei 0° = 1,40526, bei 100° = 1,40513, d. h. wieder eine

1) A. Kundt, Pogg. Ann. 135. p. 553—560. 1868.

2) A. Wüllner, Wied. Ann. 4. p. 321—341. 1878. Correction wegen Ausdehnung des Glasrohres in seinem Lehrbuch der Physik III. p. 523. 1885.

kaum merkliche Abnahme, obwohl in fünf anderen Gasen ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) diese Abnahme ganz beträchtlich war. Beide Forscher nahmen an, ihre Röhren seien so weit, dass die Resultate keiner Fehlerquelle durch den Einfluss der Röhrenwand ausgesetzt sein konnten. Bei der Untersuchung Wüllner's war die Röhre 30 mm weit und die Schwingungszahl des benutzten Tones gleich 2539. Kayser fand aber in Röhren, deren Durchmesser 33,3, 44 und 51,7 mm waren, dass die Schallgeschwindigkeit bei einem Ton von der Schwingungszahl 2358 kleiner war als diejenige bei einem Ton von der Schwingungszahl 3894 um durchschnittlich 0,9 m/sec. Demnach ist es sehr wahrscheinlich, dass auch in den Versuchen Wüllner's die beobachtete Wellenlänge kleiner war, als die wirkliche Wellenlänge in freier Luft. Nach meinen Versuchen (§§ 21 und 28) ist nun diese Verringerung beträchtlich *kleiner* in Röhren, die (wie Wüllner's) in einem Dampfbad erhitzt sind, als in freier Luft bei Zimmertemperatur. Mit anderen Worten, wenn ich nur *eine* Röhre benutzt hätte, hätte ich auch keine Abnahme (sondern sogar, in diesem Falle, eine kleine Zunahme) im Wert von  $k$  gefunden. Das Resultat Wüllner's liefert also keinen sicheren Beweis, dass  $k$  zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  nicht um einen kleinen Betrag abnimmt. Wenn man sogar die Beobachtungen von Kayser und Wüllner mit den von mir bei den verschiedenen Temperaturen beobachteten Verringerungen combinirt, so findet man ungefähr *dieselbe* Abnahme im Werte von  $k$ , die ich thatsächlich fand.

23. Bei Fortsetzung der Untersuchung musste ich die Porzellanröhren in einem Kohlenofen erhitzen, denn Verbrennungsöfen waren zu klein, und die Chamotteröhren zeigten sich zu durchlässig gegen Flammengase. Der Kohlenofen war nur gross genug, um etwa 45 cm der Röhren stark zu erhitzen, also musste ich die Gabel von 600,38 Schwingungen benutzen und konnte auch mit dieser nur die viertel Wellenlänge messen. Da ich die thermoelektrischen (§ 24) und akustischen Messungen machen und gleichzeitig den Kohlenofen überwachen musste, war es leider nicht möglich, sehr viele Messungen der viertel Wellenlänge durchzuführen; in den meisten Fällen sind die angegebenen Werte Mittel aus 20 Ablesungen, deren Abweichungen vom

Mittelwerte manchmal 2 mm betragen. Auch war das ganze Verfahren so mühsam und anstrengend, dass eine häufige Controle und Wiederholung, so sehr ich sie gewünscht hätte, unmöglich war. Einmal wurde ich bei diesen Versuchen beinahe ganz taub, was glücklicherweise nicht lange dauerte. Da man die thermoelektrischen und akustischen Messungen nur abwechselnd machen kann, muss man z. B. die akustischen Beobachtungen vor und nach den thermoelektrischen machen, und die aus den letzteren berechnete mittlere Temperatur als die dem Mittel der beobachteten viertel Wellenlängen entsprechende Temperatur betrachten. Selbstverständlich wird das nur dann genau richtig sein, wenn die Aenderung der Temperatur mit der Zeit ziemlich regelmässig geblieben ist, was bei diesen Beobachtungen nicht immer der Fall war. Ohne Zweifel sind grösstenteils diesem Umstande die manchmal beträchtlichen Abweichungen in den gefundenen Resultaten zuzuschreiben.

24. Die Temperaturmessung geschah auf thermoelektrischem Wege mittels eines Thermoelementes aus Platin gegen Platin-Rhodium (10 Proc.). Die benutzten Drähte wurden aus demselben Vorrat bezogen, welchen Holborn und Wien gebraucht haben. Der eine Draht wurde durch das Hörrohr geführt, der andere lag neben demselben und wurde lose mittels der Asbestringe (§ 5) daran befestigt. Die Lötstelle war gerade am Ende des Hörrohres, dessen Wandung zur Isolirung der Drähte voneinander diente. Die thermoelektrische Kraft dieses Elementes wurde mit der elektromotorischen Kraft eines Clark'schen Elementes nach der Compensationsmethode verglichen. Das Clark'sche Element wurde mit zwei Westonnormalelementen verglichen, deren elektromotorische Kraft bis auf  $\frac{1}{1000}$  übereinstimmte. Setzen wir letztere gleich 1,019 Volt<sup>1)</sup>, so hatte das Clarkelement bei 19,5° eine elektromotorische Kraft von 1,428 Volt. Von Zeit zu Zeit wurde dieses Element mit einem anderen Clarkelement verglichen, dessen elektromotorische Kraft (wie oben bestimmt) 1,427 Volt war. Es wurde anfänglich angenommen, dass die elektromotorische Kraft des benutzten Thermoelementes den Angaben von Holborn

1) W. Jaeger u. K. Kahle, Wied. Ann. 65. p. 941. 1898.

und Wien<sup>1)</sup> entsprach. Einige Siedepunktsbestimmungen bei Diphenylamin (304° C.) und Schwefel (445° C.) zeigten aber, dass dies durchaus nicht der Fall war. Da es nötig war, Temperaturen bis 1100° zu messen, so schien es am besten, das Thermolement direct mit dem von Holborn und Wien benutzten und dadurch mit dem Luftthermometer in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt vergleichen zu lassen. Alle unten angegebenen Temperaturen sind also aus den beobachteten elektromotorischen Kräften nach der von der Reichsanstalt gelieferten Calibrirungstabelle berechnet. Die Temperaturmessungen wurden an etwa sechs Stellen längs der Interferenzröhre gemacht, und daraus die mittlere Temperatur der Luftmasse berechnet. Eine solche Rechnung lautet folgendermaassen. Unter Berücksichtigung der Temperaturcoefficienten der benutzten Widerstände und des Clark'schen Elementes wurde die elektromotorische Kraft des Thermolementes zu 9890 Mikrovolt gefunden. Nun war die Temperatur der kalten Lötstelle gleich 21°; elektromotorische Kraft pro Grad zwischen 0° und 20° = 6,2 Mikrovolt, also elektromotorische Kraft zwischen 0° und 21° = 130 Mikrovolt. Daraus folgt die ganze elektromotorische Kraft zwischen 0° und der zu messenden Temperatur  $t^{\circ}$  = 10020 Mikrovolt. Nach der Calibrirungstabelle der Reichsanstalt entspricht diese elektromotorische Kraft einer Temperatur  $t = 985^{\circ}$ .

25. Es sind folgende Beobachtungen gemacht worden.

Tabelle VI.

Trockene Luft in 40,4 mm-Porzellanröhre im Kohlenofen.

Mittlere $t$	Mittlere $\frac{\lambda}{4}$	$v_t$	$V_{\text{theor.}}$	$V_{\text{theor.}} - v_t$
	mm	m/sec	m/sec	m/sec
985°	283,6	681,1	711,7	30,6
949	280,1	672,6	701,5	28,9
912	272,7	655,0	690,8	35,8
893	274,4	659,0	685,3	26,3

1) L. Holborn u. W. Wien, Wied. Ann. 47. p. 128. 1892.

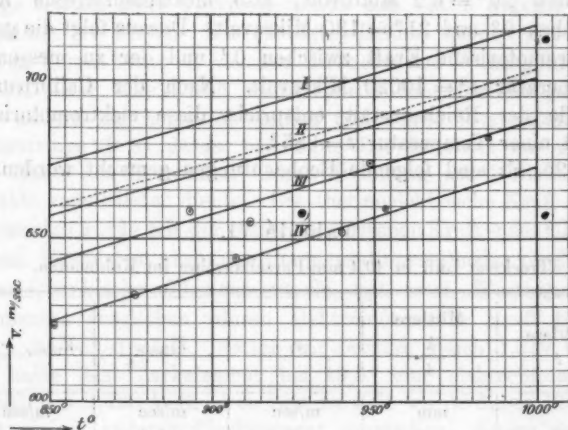
Tabelle VII.

Trockene Luft in 20,2 mm-Porzellanröhre im Kohlenofen.

Mittlere $t$	Mittlere $\frac{\lambda}{4}$	$v_t$	$V_{\text{theor.}}$	$V_{\text{theor.}} - v_t$
	mm	m/sec	m/sec	m/sec
953°	274,5	659,2	702,6	43,4
940	271,3	651,5	698,8	47,3
908	268,1	643,8	689,6	45,8
876	263,7	633,8	680,2	46,9
851	259,4	623,1	672,7	49,6

Hier bedeutet  $v_t$  die aus  $\lambda/4$  berechnete Schallgeschwindigkeit in der Röhre,  $V_{\text{theor.}}$  die theoretische Schallgeschwindigkeit in freier Luft,  $V_{\text{theor.}} = 331,3 \sqrt{1 + 0,00367 t}$ .

Die Resultate lassen sich am besten graphisch darstellen wie in nachstehender Figur.



In dieser Figur stellt Curve I die  $V_{\text{theor.}}$  Werte dar, Curven III und IV die beobachtete  $v_t$  im 4- bez. 2 cm-Porzellanrohr, und Curve II (punktirt) die aus III und IV nach der schon auseinandergesetzten Methode berechnete Schallgeschwindigkeit in freier Luft.

26. Die Abweichungen vom Mittelwert, welche zwei Beobachtungsreihen in Curve III zeigen, sind scheinbar recht bedeutend. Doch betragen sie nur etwas weniger als 1 Proc. des Ganzen und würden einem Fehler in der  $\lambda/4$  Messung von nur 2 mm entsprechen. Nach diesen Curven ist die wirkliche Schallgeschwindigkeit in freier trockener Luft bei

$$900^{\circ} = 674 \text{ m./sec.}$$

$$950^{\circ} = 688 \quad ,,$$

bis auf eine Einheit der letzten Stelle. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass ich nur die *viertel* Wellenlänge habe messen können. Wie schon erwähnt (§ 3), ist diese  $\lambda/4$  nicht genau die Hälfte der halben Wellenlänge, sondern etwas mehr. Ich gebe folgende mittlere Werte des Verhältnisses

$$\frac{\text{gemessene viertel Wellenlänge}}{\text{gemessene halbe Wellenlänge}}$$

in verschiedenen Fällen.

		Porzellan		Chamotte	
		40,4 mm	20,2 mm	46 mm	23 mm
Mit der Gabel 300,19					
In trockener Luft bei	20°	0,510	0,510	0,507	0,508
" " " " "	100°	0,504	0,504	—	—
In gesättigter Luft bei	17°	0,509	0,509	—	—
Mit der Gabel 600,38					
bei	20°	—	—	—	0,512
Im Gasofen bei ca.	400°	—	—	—	0,505
" " " " "	500°	—	—	—	0,504

Bei höherer Temperatur scheint sich also dieses Verhältnis dem Wert 0,5 zu nähern. Ich nehme an, das Verhältnis wäre in den Porzellanröhren bei 1000° etwa 0,501. Die ausgezogene Curve II giebt die aus dieser Annahme berechneten, wahrscheinlichen Werte der Schallgeschwindigkeit in freier Luft. Dann ist die wirkliche Schallgeschwindigkeit



bei  $950^\circ$  etwa 686 m/sec, statt des theoretischen Wertes 701,8. Daraus folgt, dass  $k$  abgenommen hat nach der Gleichung:

$$\frac{k_{950}}{k_{30}} = \left( \frac{686}{701,8} \right)^2$$

oder

$$\begin{aligned} k_{950} &= 1,401 (1 - 0,044) \\ &= 1,339 \\ &= 1,34 \end{aligned}$$

mit genügender Annäherung.

Für die Thermodynamik ist diese Abnahme (um etwa  $4\frac{1}{2}$  Proc.) im Werte von  $k$  von grosser Bedeutung. Ich will kurz die möglichen Fehlerquellen der Bestimmung besprechen.

27. a) Aus den Curven geht hervor, dass im endgültigen Resultat der Schallgeschwindigkeitsmessung ein Fehler von  $\frac{1}{2}$  Proc. (d. h. 3—4 m/sec) sehr unwahrscheinlich ist, selbst unter Berücksichtigung der Unsicherheit im Werte des Verhältnisses

$$\frac{\text{Viertel Wellenlänge}}{\text{Halbe Wellenlänge}}$$

Danach würde die Unsicherheit im Werte von  $k$  kaum 0,01 betragen.

b) Die thermoelektrische Temperaturmessung könnte vielleicht um mehrere Grad falsch sein. Ein Fehler von  $10^\circ$  in dieser Messung würde  $k$  um etwa 0,01 ändern.

c) Man könnte fragen, ob Flammengase durch das Rohr diffundirt wären. Nach Holborn und Wien fängt die Glasur erst bei etwa  $1200^\circ$  an, weich zu werden. Dennoch fanden Bone und Jerdan<sup>1)</sup> bei heller Rotglühhitze (ungefähr  $1200^\circ$ ), dass Kohlensäure und Wasserdampf durch ein solches Rohr bis zu  $\frac{1}{3}$  Proc. des Volumens der darin enthaltenen Gase diffundirt waren. In meinen Messungen betrug die Temperatur höchstens  $1000^\circ$ , und selbst  $\frac{1}{2}$  Proc. Kohlensäure hätte eigentlich nichts ausgemacht.

d) Ich habe immer dafür gesorgt, dass bei der Erhitzung keine Aenderung der relativen Lage der Interferenzröhre und der Scala stattfindet. Aber die scheinbare, durch die Ausdehnung des Hörrohres hervorgebrachte Aenderung in der ge-

1) W. A. Bone u. D. Jerdan, Trans. Chem. Soc. London p. 43. 1897.

messenen  $\lambda/4$  ist in den Tabellen VI und VII berücksichtigt worden, indem ich für den Ausdehnungscoefficienten des Berliner Porzellans den Wert 0,0000045<sup>1)</sup> benutzt habe.

Alles in allem genommen, dürfen wir

$$k \text{ bei } 950^\circ = 1,34 \pm 0,01$$

als wahrscheinliches Resultat angeben. Die äussere Grenze der Unsicherheit könnte kaum 0,02 überschreiten. Ich bemerke, dass die vollständige Untersuchung der Frage der Abhängigkeit von  $k$  von der Temperatur einer Erhitzungsmethode bedarf, die viel bequemer und leichter zu handhaben wäre, als die bisher benutzte. Ich habe mich schon mit einer solchen Methode beschäftigt und hoffe, die damit gefundenen Resultate bald veröffentlichen zu können.

28. Aus den vorstehenden Resultaten kann man wieder die Constante  $\gamma$  ausrechnen. Man findet  $\gamma$  bei  $950^\circ = 0,039$ , während bei  $20^\circ \gamma = 0,0074$  war. Wie schon erwähnt, hängt  $\gamma$  von der Wärmeleitung und inneren Reibung des Gases ab und diese beiden nehmen mit der Temperatur bedeutend zu. Barus<sup>2)</sup> z. B. fand die innere Reibung der Luft bei  $20^\circ$  gleich 0,00018, bei  $950^\circ = 0,00046$ . Es ist also zu erwarten, dass  $\gamma$  bei  $950^\circ$  viel grösser ist als bei  $20^\circ$ , obwohl wir, wie oben in § 17 erklärt, keine numerische Beziehung zwischen  $\gamma$  und der Wärmeleitung und inneren Reibung ableiten können. Uebersichtlich ist es aber, dass  $\gamma$  bei  $100^\circ$  (im Dampfbad) nur 0,004 beträgt, was man aus der Tab. V ausrechnen kann. Das kann nur durch eine Aenderung im Einfluss der sogenannten „äusseren Wärmeleitung“ des Gases mit geänderter Umgebung erklärt werden.

29. Eine weitere Anwendung der Methode besteht in der Messung der Schallgeschwindigkeit in Dämpfen. Zu diesem Zweck verfuhr ich folgendermaassen. Ein paar Cubikcentimeter der Flüssigkeit — bis jetzt habe ich nur die Dämpfe von Körpern untersucht, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, mit Ausnahme von Joddampf — wurden in ein Glasrohr hineingethan und das Ganze mittels eines Dampf-

1) L. Holborn u. W. Wien, Wied. Ann. 47. p. 124. 1892.

2) C. Barus, Am. Journ. Science 35. p. 407. 1889.

bades bis über die Siedetemperatur des Körpers erhitzt. Der dabei entstandene Dampf verdrängte die leichtere Luft und die Messung der viertel oder halben Wellenlänge geschah wie schon oben beschrieben. Ein paar Vorversuche mit Aether und Alkohol zeigten, dass die Methode brauchbarer war, als man hätte erwarten können. Doch waren offenbar zwei Fehlerquellen zu fürchten, erstens dass nicht alle Luft aus dem Rohr verdrängt würde, zweitens dass Luft genug hineindiffundiren würde, um die Messungen wertlos zu machen. Um die erste Schwierigkeit zu überwinden, goss ich, nachdem schon die erste Menge Dampf untersucht worden war, noch eine zweite, dritte und vierte Menge Flüssigkeit in das schon heisse Rohr hinein. Unter diesen Bedingungen geriet natürlich die Flüssigkeit in sehr heftiges Sieden und verdrängte noch einmal den schon anwesenden, vielleicht mit noch etwas Luft gemischten Dampf. Jedesmal beobachtete ich im so erzeugten Dampf die halbe Wellenlänge und fuhr auf diese Weise fort, bis dieselbe keine Aenderung mehr erlitt. Dieses endgültige Resultat wurde gewöhnlich mit der zweiten Menge Flüssigkeit, jedenfalls mit der dritten erreicht; manchmal gab sogar schon die erste Menge ein Resultat, welches kaum von dem später gefundenen abwich. Danach darf man wohl annehmen, dass zu wenig Luft im Rohr blieb, um das Resultat merklich zu beeinträchtigen, besonders wenn man die Wahrscheinlichkeit berücksichtigt, dass die noch zurückbleibende Luft an der Röhrenwand haftet, und keinen merklichen Einfluss auf die Schallgeschwindigkeit ausübt. Die Luftdiffusion ging nur sehr langsam vor sich und beeinflusste selten die Lage eines Minimums in der unteren Hälfte des Rohres in weniger als einer halben Stunde. Wenn man mehrere Minima beobachtete, was ich bisweilen that, war es ganz interessant zu bemerken, wie allmählich ihre Lagen von oben nach unten der Reihe nach den Einfluss der hineindiffundirenden Luft zeigten, indem sie nacheinander in die Höhe stiegen (vgl. § 31). Ferner zeigen meine Resultate im Vergleich mit denjenigen anderer Beobachter keine entschiedene Neigung, grösser als diese zu sein, was der Fall sein müsste, wenn eine merkliche Menge Luft mit den Dämpfen gemischt gewesen wäre. Alles in allem genommen, glaube ich berechtigt zu sein, meine Resultate in

Bezug auf die Anwesenheit von Luft für genügend fehlerfrei zu halten.

30. Was das Zusammenstellen des Apparates betrifft, so habe ich das früher benutzte grosse Brett schräg aufgestellt (mit dem oberen Ende gegen die Stubenwand, dem unteren an einem Tisch befestigt) und darauf Scala und Hörrohr gelegt. Die Interferenzröhre in ihrem Dampfbad wurde in einem Stativ fest gehalten, sodass sie parallel zum Brett lag, mit ihrem oberen Teil auf demselben. Die Interferenzröhren waren 1 m lang und hatten einen inneren Durchmesser von 24 mm bez. 15 mm; ihre geschlossenen Enden wurden möglichst eben gemacht.

Bei allen diesen Beobachtungen war es bei weitem am bequemsten, eine selbstthätige (elektromagnetische) Gabel zu benutzen. Ihre Schwingungszahl wurde zu 511,46 gefunden, und wurde dieselbe vor und nach jedem Beobachtungssatz durch Schwebungen mit einer anderen Gabel controlirt. In Bezug auf den Verlauf der Beobachtungen ist zu bemerken, dass die Minima gewöhnlich sehr scharf, sogar ziemlich viel schärfer als in Luft waren, wahrscheinlich wegen der grösseren Dichtigkeit der untersuchten Dämpfe; andererseits war aber eine klare Bildung stehender Wellen, vielleicht wegen zeitweiliger, durch Temperaturschwankungen hervorgebrachter Strömungen im Dampf, manchmal schwer zu erzielen. In zwei Fällen war diese Schwierigkeit besonders ausgeprägt, nämlich bei Essigsäure und bei Amylalkohol. In Essigsäure waren lange Zeit gar keine Messungen zu machen. Endlich gelang es indessen in drei Beobachtungsreihen (aus 6) einen constanten und übereinstimmenden Wert zu finden. Noch grösser war die Schwierigkeit bei Amylalkohol; ich konnte nur beobachten, dass im 15-mm-Rohr bei  $136,5^{\circ}$  (in siedendem Xylol) die halbe Wellenlänge ungefähr 185–190 mm war. Die benutzten Substanzen wurden sämtlich als reine Präparate von Kahlbaum oder (Benzol und Methylalkohol) von Merck bezogen und durch Destillation unter Siedepunktsbestimmung rectificirt. Da diese Bestimmung in jedem Falle den Wert des Siedepunktes ergab, den man der reinen Substanz gewöhnlich zuschreibt, so wurde von weiterer Reinigung abgesehen. Nur nach dem Misslingen der Versuche mit Essigsäure wurde

diese ausgefroren, die sehr kleine zurückbleibende Menge Flüssigkeit weggeschüttet und der Rückstand wieder untersucht, doch ohne Erfolg. Auch eine von neuem destillierte Menge Amylalkohol wurde vergebens probiert.

31. Ich gebe jetzt ein Beispiel der Ablesungen in Alkoholdampf bei 99,5°. Boden = 0.

Minimum 1	Minimum 2
136,8 mm	
135,9 "	400,7 mm
135,4* "	400,5* "
135,3 "	400,5 "
135,3 "	401,0 "
	404,0 "
135,1 "	414,0 " nach 5 Min.
137,0 " nach 10 Min.	
	417,0 "

Hieraus folgt

$$\frac{\lambda}{2} = 400,4 - 135,3 = 265,1 \text{ mm.}$$

Einzelne Ablesungen

* 135,2 mm	* 399,9 mm
135,1 "	400,4 "
135,5 "	400,2 "
135,9 "	400,8 "
135,5 "	400,3 "
<hr/> 135,4 mm	<hr/> 400,3 mm

Weiter folgen die Resultate für die verschiedenen untersuchten Substanzen.

32. Luft bei 99,8° im Wasserdampfbad. Jeder Wert ist das Mittel aus etwa 100 Ablesungen.

$$\text{Es war } \frac{\lambda}{2} \text{ in der 24 mm-Röhre} = 379,0 \text{ mm}$$

$$\frac{\lambda}{2} \text{ " " 15 " " } = 378,1 \text{ "}$$

$$\text{daher } \frac{\lambda}{2} \text{ in freier Luft} = 380,5 \text{ "}$$

also

$$V = 389,2 \text{ m/sec und } V_0 = 330,0 \text{ m/sec.}$$

Diese Beobachtungen sind in einem heissen, feuchten Zimmer angestellt, in dem die Spannkraft des Wasserdampfes 20—22 mm betrug. Bei trockener Luft wäre demnach das Resultat etwa 331,6 m/sec gewesen, in genügender Uebereinstimmung mit dem früher gefundenen Wert.

Ferner wäre in trockener Luft (bei 99,8°)

$$\frac{\lambda}{2} \text{ in der 24 mm-Röhre} = 376,9 \text{ gewesen,}$$

$$\text{und } \frac{\lambda}{2} \text{ " " 15 " " } = 376,0 \text{ "}$$

Diese Resultate werden wir später benutzen. Bei 136,5° (in Xyloldampf) war in der 15 mm-Röhre  $\lambda/2 = 396,4$  mm für feuchte Luft, oder in trockener Luft wäre  $\lambda/2 = 394,6$  mm gewesen. Diesem Wert entspricht  $v_0 = 329,5$  m/sec in dieser Röhre, oder wieder 331,6 m/sec in freier Luft.

In den folgenden Tabellen bedeutet I, II die Röhren vom Durchmesser 24 bez. 15 mm;  $B$  die Anzahl der gemachten Beobachtungssätze,  $F$  den mittleren Fehler derselben.

### 33. Aether ( $C_2H_6$ )<sub>2</sub>O.

	$B$	$F$	$t$	$\frac{\lambda}{2}$
		mm		mm
I	4	0,05	99,7°	207,1
II	4	0,22	99,7	206,55

Also in freiem Dampf

$$\frac{\lambda}{2} = 207,8 \text{ mm und } V = 212,6 \text{ m/sec.}$$

Um daraus  $k$  zu berechnen, brauchen wir die Dichtigkeit des Aetherdampfes. Battelli<sup>1)</sup> hat die Isothermen für Aetherdampf untersucht; aus seinen Resultaten findet sich die Dichtigkeit bei 100° und 76 cm =  $\frac{1}{461}$ . Also haben wir

$$(21260)^2 = \frac{76 \times 13,596 \times 981}{\frac{1}{461}} k,$$

woraus  $k = 1,112$ .

1) A. Battelli, Mem. della Acc. di Torino (2) 40. p. 116. 1890; oder Winkelmann, Physik (II) 2. p. 860. 1896.

Jaeger<sup>1)</sup> fand (bei etwa 20°)  $k = 1,097$ . Dieses Resultat ist mit dem von mir gefundenen nicht direct vergleichbar, denn Jaeger hat eine grösstenteils theoretisch abgeleitete Formel für die Dichtigkeit des Aetherdampfes benutzt. Dass unsere Resultate in der That gut übereinstimmen, geht aus folgenden Betrachtungen hervor. Er fand für das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten im Dampf und in der Luft bei gesättigtem Dampf 0,5384, dagegen bei Dampf, dessen Sättigungsgrad 0,43 betrug, 0,546.<sup>2)</sup> Bei meinen Versuchen war der Sättigungsgrad nur 0,16 und das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten war entsprechend etwas grösser, d. h. 0,5486.

Ich bemerke, dass, wenn ich die „theoretische Dichtigkeit“ des Aetherdampfes in Bezug auf Wasserstoff (d. h. 37) zur Berechnung benutzt hätte,  $k = 1,08$  wäre.

#### 34. Methylalkohol, $\text{CH}_3\text{OH}$ .

	$B$	$F$	$t$	$\frac{\lambda}{2}$
		mm		mm
I	6	0,4	99,7°	341,3
II	6	0,3	99,7	340,6

Also in freiem Dampf

$$\frac{\lambda}{2} = 342,5 \text{ mm} \quad \text{und} \quad V = 350,3 \text{ m/sec.}$$

Nach den Untersuchungen von Ramsay und Young<sup>3)</sup> ist die Dichtigkeit des Methylalkohols in Bezug auf Wasserstoff sehr nahezu die theoretische, d. h. 16. Da nun die Schallgeschwindigkeit in Luft unter denselben Bedingungen zu 387,6 m/sec gefunden wurde, so haben wir

$$\left(\frac{350,3}{387,6}\right)^2 = \frac{k}{1,4} \cdot \frac{14,45}{16},$$

woraus  $k = 1,266$ . Dieser Wert scheint ziemlich hoch zu sein und die Annahme liegt nahe, es könnte wohl in diesem Falle Luft genug im Rohr gewesen sein, um das Resultat zu

1) W. Jäger, Wied. Ann. 36. p. 165. 1889.

2) l. c. p. 209.

3) W. Ramsay u. S. Young, Phil. Trans. 178A. p. 313. 1887.



beeinträchtigen; denn die Dichtigkeit dieses Dampfes unterscheidet sich nur wenig von derjenigen der Luft. Doch mögen folgende Betrachtungen das Resultat bestätigen. Nach Capstick<sup>1)</sup>, der weitaus die ausgedehnteste und wertvollste Untersuchung in diesem Gebiet ausgeführt hat, ist<sup>2)</sup>

$$\left. \begin{array}{l} k \text{ für } \text{CH}_4 = 1,313 \\ k \text{ „ } \text{C}_2\text{H}_6 = 1,182 \end{array} \right\} \text{Differenz} = 0,131,$$

nach meinen Beobachtungen ist

$$\left. \begin{array}{l} k \text{ für } \text{CH}_3\text{OH} = 1,266 \\ k \text{ „ } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1,134 \end{array} \right\} \text{Differenz} = 0,132.$$

Man kann die Zahlen auch in folgender Weise zusammenstellen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{für } \text{C}_2\text{H}_6 \text{ ist } k = 1,182 \\ \text{„ } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ „ } k = 1,134 \end{array} \right\} \text{Differenz} = 0,048,$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{für } \text{CH}_4 \text{ ist } k = 1,313 \\ \text{„ } \text{CH}_3\text{OH} \text{ „ } k = 1,266 \end{array} \right\} \text{Differenz} = 0,047.$$

Dass solche Differenzen häufig ziemlich constant sind, geht aus folgendem Beispiel hervor. Nach Capstick<sup>3)</sup> ist bei

$$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{Cl} \quad k = 1,279 \\ \text{CH}_2\text{Cl}_2 \quad k = 1,219 \end{array} \right\} \text{Differenz} = 0,060,$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl}_2 \quad k = 1,219 \\ \text{CHCl}_3 \quad k = 1,154 \end{array} \right\} \text{Differenz} = 0,065.$$

Auch fand Capstick bei Aethylen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )  $k = 1,250$ , woraus ersichtlich ist, dass ein sechsatomiges Molecül wohl einen hohen Wert für  $k$  haben kann.

### 35. Aethylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

	$B$	$F$	$t$	$\frac{\lambda}{2}$
		mm		mm
I	11	0,4	99,8°	265,4
II	11	0,5	99,8	264,6

Also in freiem Dampf

$$\frac{\lambda}{2} = 266,7 \text{ mm} \quad \text{und} \quad V = 272,8 \text{ m/sec.}$$

1) J. W. Capstick, Phil. Trans. 185 A. p. 1. 1894; 186 A. p. 567. 1895.

2) l. c. p. 588.

3) l. c. p. 588.

Da nach Battelli<sup>1)</sup> die Dichtigkeit gleich  $1/646,5$  ist, so haben wir

$$(27280)^3 = 76 \times 13,596 \times 981 \times 646,5 \times k,$$

woraus  $k = 1,134$ . Jaeger fand 1,133 bei etwa  $54^\circ$ .

36. Schwefelkohlenstoff,  $\text{CS}_2$ .

	<i>B</i>	<i>F</i>	<i>t</i>	$\frac{\lambda}{2}$
		mm		mm
I	4	0,5	$99,7^\circ$	217,0
II	4	0,8	$99,7$	216,2

Daher in freiem Dampf

$$\frac{\lambda}{2} = 218,3 \text{ mm} \quad \text{und} \quad V = 223,2 \text{ m/sec.}$$

Nach den Untersuchungen Battelli's<sup>2)</sup> ist die Dichtigkeit des Schwefelkohlenstoffdampfes bei  $100^\circ$  und 760 mm gleich  $1/397,5$ . Also

$$(22320)^3 = 76 \times 13,596 \times 981 \times 397,5 \times k,$$

woraus  $k = 1,234$ . Capstick fand 1,239.

Ich maass ferner im 15 mm-Rohre die halbe Wellenlänge in  $\text{CS}_2$ -Dampf bei  $65,3^\circ$  (Bad von Methylalkoholdampf) und fand 206,1 mm, in guter Uebereinstimmung mit dem obigen Wert 216,2, denn

$$206,1 \sqrt{\frac{1 + 99,8\alpha}{1 + 65,3\alpha}} = 216,3, \quad \text{wenn } \alpha = \frac{1}{273} \text{ ist.}$$

37. Benzol,  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

	<i>B</i>	<i>F</i>	<i>t</i>	$\frac{\lambda}{2}$
		mm		mm
I	6	0,4	$99,7^\circ$	198,4
II	6	0,5	$99,7$	197,2

1) A. Battelli, Mem. della Acc. di Torino (2) 43. p. 27. 1893;  
A. Winkelmann, Physik (II) 2. p. 865. 1896.

2) A. Battelli, Mem. della Acc. di Torino (2) 41. p. 1. 1891;  
A. Winkelmann, l. c. p. 850.

Also in freiem Dampf

$$\frac{\lambda}{2} = 200,4 \text{ mm} \quad \text{und} \quad V = 205,0 \text{ m/sec.}$$

Ich habe die Dichtigkeit dieses Benzoldampfes in Bezug auf Luft bei 100° nach der Dumas'schen Methode gemessen, und 2,807 gefunden. Daraus lässt sich dann berechnen

$$k = 1,105.$$

38. Chloroform,  $\text{CHCl}_3$ .

	<i>B</i>	<i>F</i>	<i>t</i>	$\frac{\lambda}{2}$
		mm		mm
I	4	0,5	99,8°	165,65
II	5	0,7	99,8	164,5

Daher in freiem Dampf

$$\frac{\lambda}{2} = 167,6 \text{ mm} \quad \text{und} \quad V = 171,4 \text{ m/sec.}$$

Nach Dumas<sup>1)</sup> ist die Dichtigkeit dieses Dampfes 4,192, woraus sich  $k = 1,150$  findet. Capstick<sup>2)</sup> fand 1,154.

39. Essigsäure war besonders interessant, weil Ramsay und Young<sup>3)</sup> gezeigt haben, dass bei gewöhnlichen Temperaturen und Drucken Doppelmoleküle im Dampf von Essigsäure vorhanden sind. Die Essigsäure (reinstes Präparat von Kahlbaum) wurde in Xyloldampf bei 136,5° erhitzt. Die bei den Beobachtungen auftretende Schwierigkeit ist schon oben erwähnt worden. Leider gelang es nicht, gute Beobachtungen im 24 mm-Rohr zu machen;  $\lambda/2$  schien ungefähr gleich 204 mm zu sein, aber dieser Wert war nicht sicher genug, um zur Berechnung dienen zu können. In drei Ver-

1) Muspratt, Dict. Chem. Art. Chloroform.

2) J. W. Capstick, Phil. Trans. 186 A. p. 574. 1895.

3) W. Ramsay u. S. Young, Journ. Chem. Soc. 49. p. 790. 1896;  
A. Winkelmann, Physik (II) 2. p. 867. 1896.

suchsreihen im 15 mm Rohr wurden folgende mittlere halbe Wellenlängen beobachtet:

201,5 mm
201,2 "
201,3 "
201,3 "

Aus den Resultaten von Ramsay und Young finde ich durch sorgfältige graphische Interpolation die Dichtigkeit des Essigsäuredampfes in Bezug auf Wasserstoff bei  $136,5^\circ$  und 760 mm = 45,5. Ferner war  $\lambda/2$  in diesem Rohr für trockene Luft bei  $136,5^\circ$  = 394,6 mm. Also

$$\left(\frac{201,3}{394,6}\right)^3 = \frac{k}{1,4} \cdot \frac{14,45}{45,5}, \text{ woraus } k' = 1,147.$$

Für Methylacetat ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ ) fand Capstick 1,137, was nach seinen Angaben eher zu gross als zu klein ist.<sup>1)</sup>

40. *Joddampf* in (unreinem) Nitrobenzoldampf erhitzt. Während der Beobachtungen war immer etwas flüssiges Jod vorhanden, sodass die Temperatur  $185,5^\circ$  war.<sup>2)</sup> Im 24 mm-Rohr blieb das erste Minimum scharf bei 73,6 mm, das dritte bei 343,9 mm. Im 15 mm-Rohr war das erste Minimum bei 74,2 mm, das dritte bei 342,2 mm. (In beiden Rohren schwankte das zweite Minimum ziemlich stark, d. h. zwischen 203 und 213.) Also war  $\lambda/2$  im 24 mm-Rohr gleich 134,0 mm, im 15 mm-Rohr gleich 135,1 mm und daher in freiem Dampf

$$\frac{\lambda}{2} = 136,9 \text{ mm und } V = 140,0 \text{ m/sec.}$$

Verglichen mit Luft haben wir, da  $V$  in Luft bei  $185,5^\circ$  gleich 429,4 m/sec

$$\left(\frac{140,0}{429,4}\right)^3 = \frac{k'}{1,4} \cdot \frac{14,45}{126,5}, \text{ woraus } k' = 1,303.$$

Strecker<sup>3)</sup> fand 1,307.

41. Um genaue Werte von  $k$  zu bekommen, ist das angegebene Verfahren freilich ziemlich mühsam. Auch ist es manchmal schwer zu entscheiden, welche Messungen man in

1) J. W. Capstick, l. c. p. 585.

2) W. Ramsay u. S. Young, l. c. p. 453.

3) K. Strecker, Wied. Ann. 17. p. 102. 1882.

Rechnung ziehen sollte. Ich möchte aber darauf aufmerksam machen, dass dieses Verfahren eine einfache und schnelle, wenn auch nicht sehr genaue Methode der Dampfdichtebestimmungen bildet. Man kann nämlich in einem langen Reagenzrohr schnell die viertel oder halbe Wellenlänge in irgend einem Dampf angenähert bestimmen: wenn man dann für  $k$  den Wert 1,1 annimmt (oder wenn der betreffende Körper schon sicher eine complicirte Constitution hat, nehme man  $k = 1,05$ ), findet man leicht die Dichtigkeit. Man würde nämlich die Dichtigkeit (bei der Temperatur der Beobachtung) in Bezug auf  $H_2 = 2$  (bei  $0^\circ$ ) angenähert finden aus der Formel

$$D = \frac{12 \cdot 10^5}{V^2}.$$

Ich nehme z. B. die unzuverlässigste Bestimmung, die ich gemacht habe, d. h. bei Amylalkohol. Wenn  $\lambda/2 = 188$  mm ist, ist  $V$  angenähert gleich 193 m/sec. Also

$$D \text{ bei } 136^\circ = \frac{12 \cdot 10^5}{193^2} = 32.$$

Bei  $0^\circ$  wäre dies offenbar etwa  $\frac{3}{2} \times 32 = 48$ , was völlig genau genug ist, um zu zeigen, dass die richtige Formel dieses Körpers  $C_5H_{12}O$  ist, und nicht z. B.  $C_{10}H_{24}O_2$ .

Noch bequemer aber wird man das Verfahren durchführen können, wenn man die halbe Wellenlänge nicht nur im Dampf ( $\lambda_1$ ), sondern auch in Luft ( $\lambda_0$ ) bei derselben Temperatur misst. Dann hat man direct

$$D_1 = 21 \left( \frac{\lambda_0}{\lambda_1} \right)^2.$$

In demselben Falle wie oben z. B. hätte ich gefunden

$$D_1 = 21 \left( \frac{395}{188} \right)^2 = 46,$$

während die Zahl, die der Formel  $C_5H_{12}O$  entspricht, 44 ist. Auf diese Weise braucht man weder die Temperatur des Bades noch die Schwingungszahl der Gabel zu kennen. Ich glaube, die Chemiker werden das Verfahren in vielen Fällen sehr brauchbar finden.

42. Die Resultate dieser Untersuchung lassen sich folgendermaassen kurz zusammenstellen.

Substanz	$t^{\circ}$	$V$ m/sec	$k$
Trockene Luft . . . . .	0°	331,32	1,4006
Trockene Luft . . . . .	100	386,5	1,3993
Trockene Luft . . . . .	950	686,0	1,34
Aether . . . . .	99,7	212,6	1,112
Methylalkohol . . . . .	99,7	350,3	1,256
Aethylalkohol . . . . .	99,8	272,8	1,134
Schwefelkohlenstoff . . . . .	99,7	223,2	1,234
Benzol . . . . .	99,7	205,0	1,105
Chloroform . . . . .	99,8	171,4	1,150
Essigsäure . . . . .	136,5	—	1,147
Jod . . . . .	185,5	140,0	1,303

Es bleibt mir noch die äusserst angenehme Pflicht, Hrn. Geheimrat Quincke für seine Unterstützung bei dieser Untersuchung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 13. November 1901.)

#### 4. Ueber die chemischen Wirkungen der Kathodenstrahlen; von G. C. Schmidt.

Dass Kathodenstrahlen lichtempfindliche Stoffe zersetzen, ist eine schon seit längerer Zeit bekannte Thatsache. Die Ursache dieser Erscheinung ist nach Hrn. Goldstein<sup>1)</sup> das Auftreten einer ganz dünnen Schicht von ultravioletttem Licht an der Stelle, wo die Kathodenstrahlen den Körper treffen. Hierdurch erklärt sich zwanglos, dass Kathodenstrahlen auf doppelchromsaures Kalium, oxalsaures Eisenoxyd, Chlorsilber etc. photographisch einwirken können.

Man kann sich von dieser Wirkung aber noch eine andere Vorstellung bilden. Nach unserer heutigen Auffassung bestehen die Kathodenstrahlen aus fortgeschleuderten, negativ geladenen kleinen Teilchen, den sogenannten Elektronen. Treffen sie auf ein Salz, z. B. Silberchlorid, welches aus einem positiv geladenen Silber- und einem negativ geladenen Chloratom besteht,

also die Constitution  $\text{Ag}_2^+ \text{Cl}_2^-$ <sup>2)</sup> besitzt, so kann das Elektron nur auf die Weise dauernd festgehalten werden, dass es die eine Valenzladung des Silbers sättigt. Das letztere vermag dann nicht mehr zwei Atome Chlor zu binden, das eine entweicht, verbindet sich mit einem anderen positiv geladenen Elektron oder vereinigt sich auf eine andere Weise zu einem indifferenten Chlormolecul. Es bleibt somit das Silbersubchlorid

$\text{Ag}_2^{+-} \text{Cl}^-$  zurück, bei dem die eine Valenzladung des Silbers durch ein Elektron gesättigt ist. Will man annehmen, dass das Chlor im Silbersubchlorid zweiwertig ist — und das entspricht mehr unseren landläufigen Anschauungen — so muss man noch die weitere Hypothese hinzufügen, dass das negative Elektron zum Chlor hinüberwandert,  $\text{Ag}_2^+ \text{Cl}^-$ .

1) E. Goldstein, Wied. Ann. 11. p. 332. 1880; Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 82. 1880.

2) Ich schreibe die Formel aus Bequemlichkeitsgründen doppelt. Die nachfolgenden Ueberlegungen würden dieselben bleiben, wenn man die einfache Formel benutzte.



Ist diese Anschauung richtig, dass die Elektronen direct eine Valenzladung sättigen können, und dass dann das negative Radical, falls es flüchtig ist, entweicht, so müssen die *Kathodenstrahlen alle Verbindungen mit flüchtigen Säureradicalen reduciren*. Ich habe diese Annahme geprüft, sie hat sich durchweg bestätigt.

Die Zahl der Verbindungen, welche zu einer Prüfung geeignet sind, ist eine sehr beschränkte. Da nämlich die Kathodenstrahlen nur die äussersten Schichten zersetzen, also nur minimale Mengen reducirt werden, so müssen die chemischen Reactionen äusserst scharf sein. Gleichwohl habe ich doch Beispiele für die drei Hauptklassen von Verbindungen, bei denen das Metall drei-, zwei-, bez. einwertig ist, auffinden können.



Fig. 1.

*Apparate und Methoden.* Zur Erzeugung der Kathodenstrahlen kamen zwei Methoden zur Verwendung. Bei der ersten enthielt das Rohr eine drahtförmige positive Elektrode aus Platin und eine plattenförmige Kathode, deren Rückseite mit Glimmer bedeckt war. Das Rohr hatte die beistehende Form (Fig. 1).

Die meisten Versuche habe ich mit einer äusseren Kathode angestellt.<sup>1)</sup> Ein ca. 30 cm langes und 3 cm weites Rohr *R* (Fig. 2) war an seinem einen Ende durch den eingeschlifenen und durchbohrten Stöpsel *s* verschlossen.

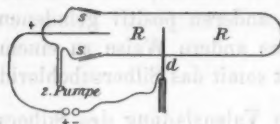


Fig. 2.

Durch denselben ragte die Anode, ein dicker Aluminiumdraht, in das Rohr hinein. Die Kathode bestand aus einem Kupferdraht *d*, der sich an einen isolirenden Griff auf einem isolirten Stab verschieben liess. Die

beiden Elektroden waren mit den Polen einer zwanzigplattigen Influenzmaschine von Toepler verbunden, deren Polkugeln etwa 5 mm voneinander entfernt waren. Durch Verschieben von *d* machte man die verschiedenen Stellen des Rohres zur Kathode. Das Rohr war mit der Pumpe durch ein biegsames Bleirohr verbunden, sodass man den Rohrinhalt kräftig schütteln konnte, ohne die Verbindung mit der Pumpe zu unterbrechen.

<sup>1)</sup> E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. 54. p. 609. 1895.

Diese Methode hat vor der ersten sehr viel Vorzüge, insofern schon bei verhältnismässig hohen Drucken sich Kathodenstrahlen entwickeln, also niemals weit ausgepumpt zu werden braucht.<sup>1)</sup>

*Eisenchlorid.* Zur Verwendung kam sublimirtes, reinstes Eisenchlorid von Merck und Kahlbaum. Beide Präparate gaben mit rotem Blutlaugensalz keine blaue oder grüne Färbung, enthielten also keine Spur von Eisenchlorür. Von einer Reinigung konnte ich daher absehen.

Da die Wirkung der Kathodenstrahlen sich nur auf die äussersten Schichten erstreckt, und ich daher erwartete, dass erst nach längerer Behandlung sich eine Spur von Eisenchlorür würde nachweisen lassen, so verfuhr ich anfangs so, dass ich das Salz ins Rohr schüttete und nun 3–4 Tage die Kathodenstrahlen einwirken liess. Während dieser ganzen Zeit wurde das Rohr heftig geschüttelt. Da sich aber bald ergab, dass beinahe eine Entladung genügte, so habe ich später das Salz höchstens zwischen 15–30 Minuten der Einwirkung der Kathodenstrahlen ausgesetzt. Das Eisenchlorid wurde jetzt in kleine Kästchen aus Papier oder noch besser in Porzellanschiffchen, wie sie der Chemiker zur organischen Analyse benutzt, gebracht, mit Kathodenstrahlen behandelt, dann die oberste Schicht abgekratzt und nach dem Lösen in Wasser mit rotem Blutlaugensalz versetzt. Die blaue, bez. bei Vorhandensein von nur wenig Eisenchlorür grüne Färbung zeigte an, dass das Eisenchlorid reducirt war. Dass hierbei das Papier, also die organische Substanz, keine Rolle spielt, geht schon daraus hervor, dass auch im Porzellanschiffchen die Reduction ebensogut von statten geht, wie im Papierkästchen. Ich überzeugte mich auch noch direct hiervon, indem ich Eisenchlorid einen Tag auf Papier liegen liess. Nach dieser Zeit war das sehr hygroskopische Salz vollständig zerflossen und hatte das Papier durchtränkt, aber es konnte trotzdem keine Spur von Eisenchlorür nachgewiesen werden.

Es fragt sich nun, ist die Wirkung der Kathodenstrahlen eine directe, sättigt das Elektron die eine Valenz des Eisens oder zersetzen die Kathodenstrahlen die Spuren Feuchtigkeit, welche noch im Rohr vorhanden sind, und wirkt erst der Wasserstoff auf das Eisenchlorid ein. Diese Vermutung lag

1) Vgl. E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. 48. p. 549. 1893.

nahe, besonders da Hr. Warburg<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, dass Glimmlichtstrahlen und positives Licht Bleisuperoxyd reduciren, wenn das Rohr mit Wasserstoff gefüllt ist, und oxydiren, wenn an Stelle von Wasserstoff Sauerstoff eingeführt wird. Um dies zu prüfen, wurde das Rohr mit Stickstoff zehnmal abwechselnd gefüllt und ausgepumpt und darauf das Salz nur ganz kurze Zeit bei einem verhältnismässig hohen Druck (bei äusserer Kathode) behandelt. Es trat auf Zusatz von rotem Blutlaugensalz eine deutliche blaue Färbung ein. Darauf wurde das Rohr mit Wasserstoff mehrere Male abwechselnd ausgepumpt und gefüllt. Nach einer Einwirkung, die ebensolange währte, als im vorhergehenden Fall, war die Färbung nicht intensiver. Hieraus geht hervor, dass die reducirende Wirkung nicht vom Gasinhalt herrührt.

Auch noch auf andere Weise konnte ich mich von der Richtigkeit dieses Schlusses überzeugen. Das mit Eisenchlorid gefüllte Schiffchen wurde zur Hälfte mit Glimmer bedeckt, welches aber in solcher Höhe angebracht wurde, dass etwa vorhandener Wasserstoff mit dem Salz in Berührung kommen konnte. Bei der Prüfung ergab sich, dass der unbedeckte Teil deutlich auf Eisenchlorür reagierte, während im bedeckten Teil, wohin keine Kathodenstrahlen gelangen konnten, keine Spur des Chlorürs nachgewiesen werden konnte.

Es fragt sich, spielt hierbei, wie das Hr. Goldstein annimmt, das ultraviolette Licht eine Rolle. Um dies zu prüfen, wurde die eine Hälfte des Salzes mit einer sehr dünnen Flusspatplatte bedeckt, während die andere direct dem Einfluss der Kathodenstrahlen ausgesetzt wurde. Nach Verlauf einer Stunde wurden beide Seiten mit rotem Blutlaugensalz geprüft; die bedeckte zeigte keine Blaufärbung, die unbedeckte wurde intensiv blau. Versuche mit Quarzplatten ergaben das nämliche.

Es spricht dieser Versuch dagegen, dass eine beim Auftreffen auf dem Flusspat erzeugte Strahlung, bez. ultraviolette Licht reducirend auf Eisenchlorid wirkt. Dies wurde noch bestätigt durch besondere Versuche, bei denen Eisenchlorid in die Nähe eines Flammenbogens gebracht wurde. Auch hierdurch konnte keine Reduction hervorgerufen werden.

Aus diesen Versuchen kann man mit Sicherheit schliessen,

1) E. Warburg, Wied. Ann. 54. p. 727. 1895.

dass die Kathodenstrahlen selbst, also die negativ geladenen Elektronen, direct im stande sind, die positiven Valenzladungen des Eisens zu sättigen und dadurch reducirend zu wirken. Im positiven Licht, wo positive und negative Ionen vorhanden sind, findet keine Reduction statt. Eisenchlorid, welches ich vier Stunden im positiven Licht liegen liess, zeigte nach dieser Zeit keine Reaction auf Eisenchlorür.

Mit Hülfe der sehr scharfen Reaction mit rotem Blutlaugensalz konnte ich noch feststellen, wie tief die Kathodenstrahlen in das Salz eindringen. Zu dem Zweck wurde ein Kästchen von 2 cm<sup>2</sup> Oberfläche mit Eisenchlorid gefüllt und längere Zeit der Einwirkung der Kathodenstrahlen ausgesetzt. Darauf wurde die oberflächlichste Schicht abgekratzt und nach dem Lösen in 10 ccm Wasser mit fünf Tropfen rotem Blutlaugensalz versetzt. Es wurde nun eine Lösung von bekanntem Gehalt an Eisenoxydulsulfat hergestellt und so lange verdünnt, bis die Blaufärbung in beiden Fällen identisch war. Nach einer leichten Rechnung ergab sich, dass das Salz ungefähr bis zu einer Schichtdicke von 10<sup>-6</sup> cm zersetzt war. Diese Zahl, welche natürlich von der Art der Kathodenstrahlen, der Dauer der Einwirkung etc. abhängig ist, giebt nur die Grössenordnung an. Da der Moleculardurchmesser ungefähr 10<sup>-8</sup> cm beträgt, so werden auch tiefer liegende Moleküle zersetzt.

**Quecksilberchlorid.** Das benutzte Präparat stammte von Merck in Darmstadt, ein zweites aus einer hiesigen Apotheke. Beide waren frei von Quecksilberchlorür. Da die Versuche genau wie beim Eisenchlorid durchgeführt wurden, so kann ich mich bei der Beschreibung derselben kurz fassen. Als Reagenz auf Quecksilberchlorür wurde Ammoniak benutzt, welches bekanntlich mit Quecksilberoxydulsalzen eine intensive schwarze Färbung giebt. Die Reduction erfolgt beinahe augenblicklich; sie erstreckt sich nur auf die oberflächlichste Schicht. Ultraviolette Licht spielt hierbei keine Rolle. Wurde auf das im Kästchen befindliche Salz eine Flussspatplatte derart gelegt, dass sie nur die Mitte bedeckte, so umgab nach dem Uebergiessen mit Ammoniak ein intensiv schwarzer, sich scharf abhebender Rand die weisse Mitte.

**Silberchlorid.** Dass Silberchlorid sich unter den Kathodenstrahlen schwärzt, ist schon seit längerer Zeit bekannt. Dass

die neu entstandene Verbindung die Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{Cl}$  besitzt, konnte ich folgendermaassen beweisen. Zwei gleiche Silberstreifen wurden auf beiden Seiten mit einer dicken Schicht von Silberchlorid durch längeres Eintauchen in Chlorwasser bedeckt. Der eine wurde beiderseitig dem Licht ausgesetzt, der andere durch Kathodenstrahlen verändert und nun das Potential gegen  $\frac{1}{10}$  normal Salzsäure gemessen. Beide unterschieden sich voneinander noch nicht um  $\frac{1}{1000}$  Volt. Da nun auch die sonstigen Eigenschaften der beiden Präparate identisch sind, und wie aus den Versuchen von Luther<sup>1)</sup> hervorgeht, das durch Licht zersetzte Salz die Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{Cl}$  besitzt, so gilt dies auch von dem durch Kathodenstrahlen umgewandelten Salz.

*Quecksilberchlorür.* Aehnlich wie das Silberchlorid verhält sich das Quecksilberchlorür  $\text{HgCl}$ ; es schwärzt sich intensiv unter den Kathodenstrahlen. Dass dies von einer Reduction herrührt, dürfte nach dem Vorhergehenden sehr wahrscheinlich sein.<sup>2)</sup>

*Haloidsalze der Alkalimetalle.* Dafür, dass die durch Kathodenstrahlen hervorgerufenen Färbungen an Alkalihaloiden von Subchloriden herrühren, haben E. Wiedemann und ich<sup>3)</sup> eine Reihe von Gründen beigebracht. Die alkalische Reaction, welche auftritt, konnte aber erst nach tagelangem Bestrahlen des Salzes mit Kathodenstrahlen nachgewiesen werden. Ich habe eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, um Mittel und Wege zu finden, dieselbe auch nach kürzerer Zeit zu erhalten. Von diesen führte das Emich'sche<sup>4)</sup> Verfahren, welches im wesentlichen darin besteht, die alkalische Reaction auf mit Lackmus getränkter Seidenfaser nachzuweisen, nach einigen Modificationen zum Ziel.

Da die früheren Versuche von E. Wiedemann und mir nicht haben wiederholt werden können<sup>5)</sup>, so beschreibe ich das neue Verfahren etwas ausführlicher.

1) R. Luther, Zeitschr. f. phys. Chem. 30. p. 628. 1899.

2) Eine ganze Reihe von anderen Salzen färben sich unter den Kathodenstrahlen intensiv schwarz, so z. B. Bleibromid, Bleijodid. (Vgl. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 56. p. 205. 1895.)

3) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 64. p. 78. 1898.

4) E. Emich, Monatshefte f. Chemie 22. p. 671. 1901.

5) E. Goldstein, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 222. 1901. An dieser Stelle möchte ich Verwahrung einlegen gegen das über diese Arbeit in den Beiblättern 25. p. 629. 1901 erschienene

Um zunächst die Seidenfaser zu färben, wird dieselbe ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde in reiner roter Lackmuspflanze erhitzt, nachher abgespült und getrocknet, wobei die rote Farbe bald einen Stich ins Violette bekommt. Die Färbungen der Präparate werden unter dem Mikroskop beurteilt, wobei Condensatorbeleuchtung und etwa zweihundertfache Vergrößerung erforderlich sind. Um Spuren von Alkali zu entdecken, wird ein einzelner Coconfaden, nachdem man sich unter dem Mikroskop von seiner tadellosen Beschaffenheit überzeugt hat, in die zu untersuchende Flüssigkeit gebracht, sodass das Ende lotrecht eintaucht. Während des Verdunstungsprocesses wird der Lackmusfarbstoff so der Wirkung der sich concentrirenden Lösung ausgesetzt. Bezüglich der Einzelheiten bemerke ich noch, dass Glasgeräte möglichst vermieden wurden.

Grosse Schwierigkeiten hat mir das Bereiten eines vollkommen neutral reagirenden Chlorkaliums bez. Chlornatriums bereitet. Die im Handel vorkommenden, als purissimum bezeichneten Präparate reagiren stets sauer, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man in mit Phenolphthalein gefärbte, ganz verdünnte Natronlauge, Kochsalz bez. Chlorkalium in der Hitze einträgt. Nach kurzer Zeit verschwindet die rote Färbung. Erhitzt man das Chlorkalium, bis kein Spratzen mehr stattfindet, also bis alle Mutterlauge verflüchtigt ist, so reagirt das Salz schwach alkalisch<sup>1)</sup>; es muss sich also schon bei ca. 800° spurenweise zersetzen.

Referat. Hr. Goldstein schreibt: „So sehr die Erscheinung der grösstenteils stark lichtempfindlichen Nachfarben äusserlich an das Verhalten der lichtempfindlichen Silbersalze erinnert und daher zu einer chemischen Erklärung anregen, so ist es mir dennoch nicht gelungen, einen stichhaltigen Beweis für eine chemische Umlagerung bei der Entstehung der Nachfarben zu erhalten. Die Frage, ob eine blosse physikalische Allotropie vorliegt, bleibt daher weiter eine offene.“ Dies referirt Hr. Precht folgendermassen: „Erwähnenswert ist endlich, dass bei den festen Alkalihalogeniden im Gegensatz zu E. Wiedemann u. G. C. Schmidt niemals alkalische Reaction beobachtet wurde. Damit füllt die Annahme, dass es sich dabei um Subchloride etc. handle.“

1) Es könnte hiernach jemand meinen, dass die alkalische Reaction, welche E. Wiedemann und ich bei unseren früheren Versuchen gefunden haben, nur daher rührt, dass wir das Salz erhitzen, welches sich infolge dessen zersetzt. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die alkalische Reaction, die beim Glühen des Salzes auftritt, ist nur nachweisbar, wenn



Um neutrales Chlorkalium zu bereiten, wurde das reinste Salz des Handels in Wasser in der Hitze gelöst, ein Paar Tropfen Salzsäure hinzugefügt, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagirte. Darauf wurde das Salz mit Alkohol gefällt ungefähr zehnmal mit Alkohol ausgewaschen. Von jetzt an kam das Salz mit Glas nicht mehr in Berührung. Nachdem es in einen Platintiegel gebracht, wurde es bei gewöhnlicher Temperatur im evacuirten Exsiccator getrocknet.

Nach der Behandlung mit Kathodenstrahlen wurde das Salz in einen Platintiegel gebracht, mit wenig Wasser übergossen und gelinde erwärmt, bis die violette Färbung verschwunden war, und darauf ein roter Lackmusfaden in die Flüssigkeit getaucht. Nach 24 Stunden, während das Wasser zum grössten Teil verdunstete, war eine deutliche Blaufärbung unter dem Mikroskop zu constatiren, während ein Seidenfaden, der dieselbe Zeit in unbelichtetes Salz tauchte, seine rote Farbe beibehielt. Ich habe diesen Versuch mehrfach mit gleichem Erfolg wiederholt. Ich habe mit Absicht das Salz nur zehnmal mit Alkohol ausgewaschen, damit noch eine Spur von Salzsäure zurückbliebe, welche die alkalische Reaction des Wassers compensiren sollte.

Aus diesem Versuch geht unzweideutig hervor, dass die mit Kathodenstrahlen behandelten Alkalisalze *alkalisch* reagiren, somit ein Subchlorid enthalten.

Fassen wir die Gründe, welche zu Gunsten der Subchloridtheorie sprechen, zusammen, so lassen sich folgende anführen:

1. Die erneut sicher nachgewiesene alkalische Reaction.
2. Das Entweichen von Chlor. Dieser von E. Wiedemann und mir ausgeführter Versuch wird durch die Versuche von

---

man die mit Phenolphthaleïn versetzte Lösung bis zum Sieden erhitzt, indem phenolphthaleïnsaures Natrium in der Kälte in einer concentrirten Kochsalzlösung schwer löslich ist. Wir haben unsere früheren Versuche stets in der Kälte angestellt; es hatte sich dabei stets eine viel stärkere alkalische Reaction eingestellt, als durch starkes Erhitzen des festen Salzes entstehen kann. Durch die Unlöslichkeit des phenolphthaleïnsauren Natriums in Kochsalzlösung erklärt sich auch, dass, wenn man Phenolphthaleïn in die das umgewandelte Salz enthaltende Röhre giesst, überall dort, wo die Lösung mit dem mehrfach umgewandelten Salz in Berührung kommt, eine rote Färbung auftritt, die aber, wenn sich nicht viel Subchlorid gebildet hat, allmählich verschwindet. Vgl. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 64. p. 78. 1898.



Willows<sup>1)</sup> bestätigt, welcher fand, dass das Vacuum schlechter wird, wenn man KCl, NaCl etc. mit Kathodenstrahlen behandelt, dass es aber erhalten bleibt, wenn man das Salz vor der directen Einwirkung der Kathodenstrahlen schützt.

3. Die Absorptionsspectra der mit Kathodenstrahlen behandelten Salze sind identisch mit denen der auf chemischem Wege durch Erhitzen von Chlornatrium etc. mit Natrium erhaltenen Präparate. Nun lässt sich ja denken, dass zwei stofflich verschiedene Farbstoffe genau dieselben Absorptionsstreifen besitzen, dass aber eine ganze Gruppe von Verbindungen (NaCl, NaBr, NaJ und die entsprechenden Kalium- und Lithiumverbindungen) dieselben Farben besitzen soll, wie die Subchloride, ohne dieselbe Zusammensetzung zu besitzen, ist undenkbar.

4. Auch die sonstigen chemischen Eigenschaften (Lichtempfindlichkeit, Zersetzung durch Wasser etc.) sind bei beiden Gruppen identisch. Nimmt man die Hypothese von Hr. Goldstein an, dass die mit Kathodenstrahlen behandelten Salze physikalische Modificationen der unbehandelten sind, so ist nicht einzusehen, wie Feuchtigkeit, ja blosses Anhauchen die Umwandlung aus einer Modification in die andere bewerkstelligen soll, eine Erscheinung, die sich nach der Subchloridtheorie leicht erklärt.

Zieht man noch in Betracht, dass, wie oben bewiesen, die Kathodenstrahlen stark reducirende Eigenschaften besitzen, so sind die Gründe, welche zu Gunsten der Subchloridtheorie sprechen, nach meiner Meinung erdrückend.<sup>2)</sup>

Um die Fluorescenz, das Nachleuchten etc. der festen Lösungen zu erklären, hat Hr. Goldstein sich der von E. Wiedemann und mir<sup>3)</sup> im Jahre 1895 ausgesprochenen Hypothese angeschlossen.<sup>4)</sup> So sehr ich mich über diese Uebereinstimmung unserer Ansichten freue, so kann ich doch seiner Hypothese, dass auch die Farben der durch Kathoden-

1) R. S. Willows, Phil. Mag. 1. p. 503. 1901.

2) Vgl. auch P. Villard, Compt. rend. 126. p. 1564. 1898. Eine oxydirte Kupferplatte wird durch Kathodenstrahlen reducirt.

3) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 56. p. 245 bis 249. 1895; bes. Zeitschr. f. physik. Chem. 18. p. 549. 1895.

4) E. Goldstein, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 38. p. 818. 1900; Physik. Zeitschr. 3. p. 151. 1902.

strahlen gefärbten Alkalihalogenide von einer Dissociation in Ionen herrührt, nicht beistimmen.

Aus den Versuchen von G. Fousserau<sup>1)</sup>, Bouty und Poincaré<sup>2)</sup> u. a.<sup>3)</sup> geht nämlich hervor, dass die Haloid-salze der Alkalimetalle weit unter ihrem Schmelzpunkt leiten, also schon im festen Zustand dissociirt sind. Rührte die violette Farbe der mit Kathodenstrahlen behandelten Salze von ihren Ionen her, so müssten KCl, KBr, KJ etc. sich beim Erhitzen blau färben, da wohl sicher mit der Temperatur-erhöhung die Dissociation zunimmt, oder falls letzteres nicht der Fall sein sollte, schon bei gewöhnlicher Temperatur blau gefärbt sein; thatsächlich bleiben sie aber farblos, selbst weit über ihren Schmelzpunkt. Es kann daher die violette Farbe nicht von den Ionen herrühren. Man könnte gegen diesen Schluss noch den Einwand erheben, dass die Ionen bei höherer Temperatur farblos und nur bei gewöhnlicher Temperatur blau gefärbt sind. Thatsächlich können wir aber das violette Chlor-natrium sehr hoch erhitzen, ohne dass seine Farbe verschwindet; erst in der Nähe des Schmelzpunktes des Chlornatriums wird es farblos.

*Salze mit schwer flüchtigen Säureradicalen.* Um das Leuchten, namentlich das Nachleuchten, die Thermoluminescenz etc. von festen Lösungen zu erklären, haben E. Wiedemann und ich<sup>4)</sup> die Hypothese aufgestellt, dass die Kathodenstrahlen disso-ciirend auf den gelösten Körper wirken. Indem sich seine Ionen wieder vereinigen, sollten sie zum Leuchten Anlass geben. Auf Grund der obigen Versuche lässt sich diese Hypothese etwas schärfer fassen. Die Elektronen der Kathoden-strahlen sättigen die positiven Valenzladungen des Metalles und bilden so ein indifferentes Ion.<sup>5)</sup> Das negativ geladene Säureradical vereinigt sich, falls es nicht flüchtig ist, mit einem positiven Elektron und bildet so ebenfalls ein Ion. Vereinigen

1) G. Fousserau, Compt. rend. 38. p. 1326. 1884; Beibl. 8. p. 828. 1884.

2) E. Bouty u. L. Poincaré, Compt. rend. 107. p. 88 u. 332. 1888; Beibl. 12. p. 802 u. 803. 1888.

3) Literatur vgl. G. Wiedemann, Elektrizitätslehre 1. p. 553 ff. 1893.

4) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 56. p. 245. 1895.

5) Unter einem Ion verstehe ich, wie Hr. Nernst, ein Atom, dessen Valenzladung durch Elektronen gesättigt ist. (Physik. Zeitschr. 3. p. 69. 1901.)

sich die beiden Reste wieder miteinander, wobei ihre elektrischen Ladungen in Schwingungen geraten, und die Elektronen sich ebenfalls miteinander verbinden, so senden sie Licht aus. Dass sich auf Grund dieser Hypothese fast alle bei festen Lösungen beobachteten Erscheinungen erklären lassen, haben wir l. c. gezeigt.

Nach dieser Auffassung wirken die Kathodenstrahlen zunächst dissociirend und nur reducirend dann, wenn das Säureradical flüchtig ist. Die Möglichkeit ist aber nicht ausgeschlossen, dass auch die nicht flüchtigen Ionen sich mit dem unzersetzten Salz umsetzen, wobei chemische Umwandlungen auftreten. Ich habe in dieser Richtung einige Versuche angestellt, die im Folgenden beschrieben werden sollen.

*Quecksilberoxydsulfat*,  $\text{HgSO}_4$ . Wird Quecksilberoxydsulfat mit Kathodenstrahlen behandelt, so leuchtet es schön gelb. Nach obiger Auffassung zerfällt es hierbei zunächst in die Ionen  $\text{Hg}^{+-}$  und  $\text{SO}_4^{-+}$ . Ob letzteres Radical flüchtig ist, wissen wir nicht; nach den später zu beschreibenden Versuchen scheint es nicht, oder jedenfalls schwer flüchtig zu sein. Das Quecksilberion verbindet sich nun mit überschüssigem Quecksilberoxydsulfat zu Quecksilberoxydsulfat.

Dass dieser Vorgang thatsächlich stattfindet, davon habe ich mich durch den Versuch überzeugt. Quecksilberoxydsulfat wurde zum Teil mit einer Flusspatplatte bedeckt und dann der Einwirkung der Kathodenstrahlen ausgesetzt. Nach längerer Zeit färbte sich das Salz dort, wo die Kathodenstrahlen direct gewirkt hatten, beim Uebergiessen mit Ammoniak schwärzlich; es war also etwas reducirt. Unter der Flusspatplatte war keine Einwirkung zu entdecken. Daraus, dass die Einwirkung viel langsamer erfolgte, als beim Quecksilberchlorid, folgere ich, dass das  $\text{SO}_4$ -Ion nur schwer flüchtig ist und sich daher zum grössten Teil mit dem dissociirten Quecksilberion unmittelbar nach der Einwirkung der Kathodenstrahlen wieder verbindet.

*Baryumsulfat und Strontiumsulfat*. Die im Handel vorkommenden Präparate färben sich, wie schon Hr. Goldstein fand, unter den Kathodenstrahlen. Da die von E. Wiedemann und mir untersuchten, von uns selbst hergestellten

Präparate nie eine Nachfarbe zeigten, so war es mir nicht zweifelhaft, dass bei Hrn. Goldstein die Nachfarbe nur von einer Verunreinigung herrührte.

Absolut reines Baryumsulfat wurde in folgender Weise gewonnen. Baryumchlorid, welches spectroscopisch keine Spur von Kalium und nur Spuren von Natrium enthielt, wurde mit Schwefelsäure gefällt und ca. 20 mal ausgewaschen. Nach dem Glühen blieb dies Präparat, trotzdem ich die Kathodenstrahlen sehr lange einwirken liess, unverändert weiss. Hieraus geht hervor, dass die von Hrn. Goldstein<sup>1)</sup> beschriebenen Nachfarben sicherlich zum grössten Teil ihren Ursprung Verunreinigungen verdanken, ein Ergebnis, zu dem bereits der Verf. selbst gekommen ist.<sup>2)</sup>

Um die Verunreinigung zu ermitteln, wurde Baryumchlorid mit  $K_2SO_4$  gefällt, das entstandene Baryumsulfat mit Wasser ausgewaschen und zwar das eine Präparat 3 mal, das zweite 5 mal, das dritte 10 mal. Nach dem Glühen wurden alle durch Kathodenstrahlen bläulich gefärbt, sie enthielten aber alle Chlorkalium, wie spectroscopisch nachgewiesen werden konnte. Demnach rührt in diesem Fall die Nachfarbe von dem durch Kathodenstrahlen gebildeten Subchlorid des Kaliums her.

#### Resultat.

Kathodenstrahlen wirken stark reducierend. Sie wirken nicht dadurch, dass an den Stellen, wo sie auftreffen, ultraviolette Licht erzeugt wird, sondern wahrscheinlich so, dass die negativ geladenen Elektronen die positive Valenzladung des Metalles sättigt; das letztere vermag dann nicht mehr das gesamte Säureradical zurück zu behalten; es entweicht, falls es flüchtig ist. Bei den Salzen, deren Säureradical nicht flüchtig sind, tritt unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen nur eine Dissociation in Ionen, und erst nach längerer Einwirkung eventuell eine geringe Reduction ein.

1) E. Goldstein, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 222. 1901.

2) E. Goldstein, Physik. Zeitschr. 3. p. 151. 1902.

(Eingegangen 27. November 1901.)

**5. Bestimmung der Dielektricitätsconstanten  
von Krystallen im homogenen elektrischen Felde;  
von Robert Fellinger.**

(Auszug aus der Münchener Dissertation.)

Als grundlegend für die Bestimmung der Dielektricitätsconstanten von Krystallen dürfte die Arbeit von Boltzmann: „Ueber die Verschiedenheit der Dielektricitätsconstante des krystallisirten Schwefels nach verschiedenen Richtungen“ zu betrachten sein. Er bediente sich einer schon vorher von ihm für amorphe Körper angewandten Methode<sup>1)</sup>, die darauf beruht, dass eine feststehende, geladene Metallkugel auf eine frei aufgehängte Kugel aus dem zu untersuchenden Dielektricum wirkt. Der durch die Anziehung entstehende Ausschlagswinkel giebt ein Maass zur Berechnung der Dielektricitätsconstante.

Mittels derselben Methode untersuchten Boltzmann's Schüler, Romich und Nowak<sup>2)</sup>, andere Krystalle und zwar: Quarz, Kalkspat und Flussspat.

Die bedeutendste und umfassendste Arbeit über die elektrischen Eigenschaften der Krystalle erschien im Jahre 1888 von Jacques Curie<sup>3)</sup> unter dem Titel „Recherches sur le pouvoir inducteur spécifique et la conductibilité des corps cristallisés“. Curie stellte sich zu seinen Messungen aus kleinen, nach den verschiedenen Axenrichtungen geschnittenen Krystallplatten, durch zweiseitigen Silber- oder Stanniolbelag, Condensatoren her. Als Messinstrument verwendete er einen von ihm selbst ein paar Jahre vorher construirten Apparat, seinen „Quartz piézo-électrique“<sup>4)</sup>, in Verbindung mit einem

1) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 68. II. Abt. p. 81. 1873.

2) Romich u. Nowak, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 70. II. Abt. p. 380. 1874.

3) J. Curie, Ann. de Chim. et de Phys. 6. Serie 17. p. 385. 1889.

4) l. c. 6. Serie 17. p. 392. 1889.

Quadrantenelektrometer. — Er bestimmte nach seiner Methode die Dielektricitätsconstante von Quarz, Kalkspat, Flussspat, Turmalin, Beryll, Glimmer, Topas (unvollkommen), Gips, Steinsalz, Alaun, Schwefel, Ebonit und Porzellan. — Die von Curie, sowie den anderen Beobachtern bestimmten Werte sollen bei der Besprechung meiner Versuche, zum Vergleich mit den von mir gefundenen, angegeben werden.

Die Curie'sche Methode hat gegenüber der Boltzmann'schen den unverkennbaren Vorteil, dass bei ihr die, besonders aus harten und spröden Krystallen, schwer herstellbare Kugelform vermieden ist. Andererseits kann letztere schon mit sehr wenig Material durchgeführt werden, während Curie's Methode grössere Krystallpartien erfordert, die, nach einer bestimmten Richtung des Krystalles, nicht immer erhältlich sind.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Dielektricitätsconstanten wurde im Jahre 1893 von Graetz und Fomm<sup>1)</sup> veröffentlicht. Sie beruht auf der Erscheinung, dass in einem von elektrischen Schwingungen durchzogenen, homogenen Felde dielektrische Körper, von einer gegen die Feldrichtung unsymmetrischen Form, Drehmomente erleiden, welche streben, den Körper mit der Richtung seiner grössten Ausdehnung in die Richtung der Kraftlinien einzustellen.

Dieselbe Methode nahm später Lombardi<sup>2)</sup> auf und untersuchte auf diese Weise Paraffin, Stearin, Wachs, Wallrat, Colophonium, Schwefel und Ebonit.

Da die Methode von der zu untersuchenden Materie nur eine äusserst kleine Menge erforderlich macht, eignet sie sich in vorzüglicher Weise für die Untersuchung von Krystallen.

Die Anregung, die Dielektricitätsconstanten von Krystallen im homogenen, elektrischen Felde zu ermitteln, verdanke ich Hrn. Prof. Graetz. Und in vorliegender Arbeit möchte ich versuchen, eine Darstellung der Theorie und Ausführung diesbezüglicher Versuche zu geben.

1) L. Graetz u. L. Fomm, Wied. Ann. 53. p. 85. 1894; Sitzungsber. d. bayr. Akad. 23. p. 275. 1893.

2) L. Lombardi, Memoire della Reale Accademia delle Scienze di Torino. Serie II. 45. p. 171. 1895.

## Theorie.

## 1. Allgemeine Theorie.

Um den allgemeinsten Fall zu betrachten, denken wir uns ein aus einem optisch zweiaxigen Krystall geschnittenes Ellipsoid, dessen Gleichung lautet

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

in einem homogenen, elektrischen Felde. Wirken in der Richtung der  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -Axen die inducirenden Kräfte  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , so sind, vorausgesetzt, dass die Axen des Ellipsoides mit den Hauptrichtungen der Dielektricität  $a$ ,  $b$ ,  $c$  zusammenfallen, die dielektrischen Momente, die das Ellipsoid pro Volumeneinheit erfährt:

$$\alpha = \frac{x_1 X}{1 + x_1 A}, \quad \beta = \frac{x_2 Y}{1 + x_2 B}, \quad \gamma = \frac{x_3 Z}{1 + x_3 C},$$

worin  $A$ ,  $B$ ,  $C$  Constanten bedeuten, die von dem Verhältnis der Axen des Ellipsoides abhängig sind, und  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  die Dielektrisirungsconstanten, welche mit den Dielektricitätsconstanten in dem einfachen Verhältniss stehen:

$$D_1 = 1 + 4\pi x_1, \quad D_2 = 1 + 4\pi x_2, \quad D_3 = 1 + 4\pi x_3.$$

Für unsere Betrachtung nehmen wir ein Rotationsellipsoid an, dessen Rotationsaxe die  $x$ -Axe sei. Die  $x$ - und  $y$ -Axe mögen in einer horizontalen Ebene liegen, und die Kraftlinien des Feldes ebenfalls horizontal verlaufen. Bildet nun die elektrische Kraft  $P$  mit der  $x$ -Axe den Winkel  $\varphi$ , sodass

$$X = P \cos \varphi, \quad Y = P \sin \varphi, \quad Z = 0,$$

so ergibt sich das dielektrische Moment des Ellipsoides, wenn  $V$  das Volumen desselben bedeutet:

$$m = V \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} = V \sqrt{\frac{x_1^2 X^2}{(1 + x_1 A)^2} + \frac{x_2^2 Y^2}{(1 + x_2 B)^2}}$$

oder

$$m = F P \sqrt{\frac{x_1^2 \cos^2 \varphi}{(1 + x_1 A)^2} + \frac{x_2^2 \sin^2 \varphi}{(1 + x_2 B)^2}}.$$

Wird nun durch die drehende Wirkung der Kraft  $P$  der Winkel  $\varphi$  um einen Winkel  $\delta$  geändert, und zwar, nehmen wir an, verkleinert, sodass



$$\alpha = m \cos(\varphi - \delta), \quad \beta = m \sin(\varphi - \delta),$$

$$\operatorname{tg}(\varphi - \delta) = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{1 + x_1 A}{1 + x_2 B} \operatorname{tg} \varphi,$$

so stellt sich das Drehungsmoment um die  $z$ -Axe dar:

$$\mathfrak{D} = V(\alpha Y - \beta X) = V \left( \frac{x_1}{1 + x_1 A} - \frac{x_2}{1 + x_2 B} \right) X Y,$$

$$\mathfrak{D} = \frac{x_1 - x_2 + x_1 x_2 (B - A)}{(1 + x_1 A)(1 + x_2 B)} \cdot \frac{V P^2 \sin 2\varphi}{2}.$$

Diesem Drehungsmoment wird durch die Torsion des Aufhängefadens das Gleichgewicht gehalten. Bezeichnen wir das Torsionsmoment des Fadens mit  $M$  und setzen, wie es für die Versuche am günstigsten ist,  $2\varphi = (\pi/2)$ , so ergibt sich:

$$M\delta = \frac{x_1 - x_2 + x_1 x_2 (B - A)}{2(1 + x_1 A)(1 + x_2 B)} V P^2 \cos 2\delta.$$

Setzen wir nun  $(\delta/\cos 2\delta) = p_1$ , so wird:

$$(I) \quad M p_1 = \frac{x_1 - x_2 + x_1 x_2 (B - A)}{2(1 + x_1 A)(1 + x_2 B)} V P^2.$$

Betrachten wir nun ein zweites, dem ersten gleich geformtes Ellipsoid, wieder um die  $z$ -Axe drehbar aufgehängt, bei welchem aber die Richtung der  $x$ -Axe die Dielektrisationskonstante  $x_2$  habe, so erhalten wir:

$$(II) \quad M p_2 = \frac{x_2 - x_1 + x_1 x_2 (B - A)}{2(1 + x_2 A)(1 + x_1 B)} V P^2,$$

vorausgesetzt, dass  $M$ ,  $P$  und  $V$  und somit auch  $A$  und  $B$  ungeändert sind. Für ein drittes, unter denselben Bedingungen, diesmal aber um die  $a = z$ -Axe drehbar aufgehängtes Ellipsoid, wobei die  $x$ -Axe die Dielektrisationskonstante  $x_3$  haben soll, ergibt sich ebenso:

$$(III) \quad \left\{ \begin{array}{l} M p_3 = \frac{x_3 - x_2 + x_2 x_3 (B - A)}{2(1 + x_3 A)(1 + x_2 B)} V P^2, \\ \text{oder, wenn man } b = z \text{ als Drehungsaxe annimmt:} \\ M p'_3 = \frac{x_3 - x_1 + x_1 x_3 (B - A)}{2(1 + x_3 A)(1 + x_1 B)} V P^2. \end{array} \right.$$

Aus diesen drei Gleichungen lassen sich  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  und daraus die Dielektricitätskonstanten  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  bestimmen.

Für einen optisch einaxigen Krystall, welcher nur zwei Hauptrichtungen der Dielektricität besitzt, genügen zur vollständigen Bestimmung die beiden ersten dieser Gleichungen, da

$$\kappa_2 = \kappa_3$$

wird.

Für dünne Scheiben und Stäbchen, wie sie in vorliegender Arbeit verwendet wurden, ergaben sich die Constanten  $A$  und  $B$  nach Kirchhoff<sup>1)</sup> in folgender Form:

Für eine Scheibe, wenn ihre halbe Rotationsaxe mit  $a$ , die andere Halbaxe mit  $b$  bezeichnet und

$$\sqrt{\frac{b^2 - a^2}{a^2}} = \varepsilon$$

gesetzt wird, ist:

$$A = 4\pi \frac{1 + \varepsilon^2}{\varepsilon^3} \{ \varepsilon - \operatorname{arctg} \varepsilon \},$$

$$B = \frac{2\pi}{\varepsilon^3} \{ 1 + \varepsilon^2 \} \operatorname{arctg} \varepsilon - \varepsilon \}.$$

Für ein Stäbchen, bei derselben Bezeichnung der Halbachsen, wenn

$$\sqrt{\frac{a^2 - b^2}{a^2}} = \eta$$

gesetzt wird, ist:

$$A = -4\pi \frac{1 - \eta^2}{\eta^3} \left\{ \log \operatorname{nat} \sqrt{\frac{1 - \eta}{1 + \eta}} + \eta \right\},$$

$$B = \frac{2\pi}{\eta^3} \left\{ (1 - \eta^2) \log \operatorname{nat} \sqrt{\frac{1 - \eta}{1 + \eta}} + \eta \right\}.$$

Bezüglich des Volumens der zu benutzenden Stäbchen und Scheiben, welches demjenigen eines Ellipsoides mit denselben Axen immerhin nicht genau entspricht, hat Lombardi<sup>2)</sup> einen Reductionsfactor eingeführt. Er wurde ermittelt durch Messung der Volumina von Scheiben und Stäbchen sehr verschiedener Dicke, in Vergleich gebracht mit denjenigen ent-

1) G. R. Kirchhoff, Mechanik p. 31.

2) L. Lombardi, Memorie della Reale Accademia della Scienze di Torino. Serie II. 45. p. 196. 1895.

sprechender gleichaxiger Ellipsoide, welche gerechnet wurden. Es ergab sich, dass das direct gemessene Volumen der Stäbchen bez. Scheiben mit dem Factor 0,83 zu multipliciren sei, um eine möglichste Uebereinstimmung mit dem Volumen des entsprechenden Ellipsoides zu erreichen. Dieser Reductions-factor ist auch in meinen Rechnungen in Anwendung gebracht, ändert aber die Endresultate nur unbedeutend.

#### Verwendbarkeit von Scheiben und Stäbchen.

Es erübrigt noch, einige Worte über die Verwendbarkeit der Scheiben und Stäbchen zu sagen. Im allgemeinen ist für die Versuche der Scheibenform der Vorzug zu geben. Erstens bietet sie dem Angriffe der Kraftlinien eine grössere Fläche als ein dünnes Stäbchen. Ferner ist die Herstellung einer dünnen Krystalscheibe weitaus nicht so schwierig wie die eines dünnen cylindrischen Stäbchens, und lassen sich durch jene die bezüglich der Ellipsoidähnlichkeit gestellten Bedingungen viel vollkommener erfüllen als bei einem Stäbchen.

Schliesslich sind zur vollständigen Bestimmung eines zwei-axigen Krystalles drei Stäbchen erforderlich, derartig geschnitten, dass ihre Längsaxen den drei dielektrischen Hauptrichtungen entsprechen, während zum selben Zweck schon zwei Scheiben genügen, deren Rotationsaxen in zwei verschiedenen Hauptrichtungen liegen. — Für einen optisch einaxigen Krystall genügen zwei den beiden Hauptrichtungen entsprechende Stäbchen, oder eine einzige Scheibe, wenn dieselbe parallel zur optischen Axe geschnitten ist.

Nach diesen Betrachtungen sollte man nun eigentlich ausschliesslich Scheiben zu den Untersuchungen verwenden. Bei der Bearbeitung von Krystallen aber ist es einem leider nicht immer freigestellt, in einer bestimmten Richtung nach Belieben eine Scheibe oder ein Stäbchen herauszuschneiden, da entweder die Form des Krystalles an und für sich, oder innere Einschlüsse und Sprünge, oder Zwillingslamellen für eine Richtung nur eine bestimmte der beiden Formen möglich machen. Andererseits müssen die zu untersuchenden drei Stäbchen oder zwei Scheiben aus ein und demselben Krystall geschnitten sein, da verschiedene Krystalle, wenn sie auch vollständig rein und farblos sind, trotzdem merkliche, oft sehr bedeutende Ver-

schiedenheiten in ihrem elektrischen Verhalten zeigen. Bezüglich der Verschiedenheit der Leitfähigkeit hat Curie<sup>1)</sup> sehr interessante Versuche gemacht, welche beweisen, dass Krystalle, deren sonstige physikalische Eigenschaften völlig gleich sind, in elektrischer Beziehung unleugbare Unterschiede aufweisen können. Curie machte darauf aufmerksam, dass diese Verschiedenheiten vielleicht Schlüsse ziehen liessen auf die äusseren Verhältnisse, unter denen die Krystalle entstanden. Doch sind dies geologische Betrachtungen, welche ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit liegen.

Bei meinen Versuchen wurden, nach Maassgabe des vorhandenen Materiales, sowohl Stäbchen als Scheiben verwendet. Um noch eine kurze Uebersicht über deren Verwendbarkeit zu geben, folgte hier die Reihe der möglichen, genügenden Zusammenstellungen, vom praktisch ungünstigsten zum günstigsten Fall fortschreitend.

Für optisch zweiaxige Krystalle:

1. Drei Stäbchen, deren Rotationsaxen parallel den drei dielektrischen Hauptrichtungen sind.
2. Zwei Stäbchen, nach zwei verschiedenen Hauptrichtungen geschnitten, und eine Scheibe, deren Ebene die dritte Hauptrichtung enthält oder, was dasselbe ist, deren Rotationsaxe mit derjenigen eines der beiden Stäbchen zusammenfällt.
3. Zwei Scheiben, deren Rotationsaxen in zwei verschiedenen dielektrischen Hauptrichtungen liegen.

Für optisch einaxige Krystalle:

1. Zwei Stäbchen, eines parallel, das andere senkrecht zur optischen Axe.
2. Ein Stäbchen und eine Scheibe, welche beide als Rotationsaxe die optische Axe haben.
3. Eine Scheibe, deren Ebene die optische Axe enthält.

Formeln für optisch zweiaxige Krystalle.

Hieran anknüpfend, möchte ich noch die vorher unter (I), (II), (III) entwickelten Formeln in einfacherer, übersicht-

1) J. Curie, Ann. de Chim. et de Phys. 6. Serie 18. p. 203. 1889.

licher Form geben. — In den den Formeln zur Orientirung beigegebenen Figuren soll die horizontal gezeichnete Axe ( $x$ -Axe) jeweilig die Rotationsaxe des Stäbchens bez. der Scheibe darstellen und die verticale ( $z$ -Axe) die in die Aufhängung fallende. Ferner lasse ich, wie es den später zu beschreibenden Versuchen entspricht, die Rotationsaxen der Scheiben, wengleich horizontal, nicht nach derselben Richtung gehen wie diejenigen der Stäbchen. Die Buchstaben  $a$ ,  $b$ ,  $c$  bezeichnen die Hauptrichtungen der Dielektricität, welche bei dem rhombischen System mit den Elasticitätsaxen zusammenfallen, und zwar:

$a$  die Mittellinie, welche den spitzen Axenwinkel halbirt,  
 $b$  die Normale zur Ebene der optischen Axen (sogenannte optische Normale),  $c$  die Mittellinie, welche den stumpfen Axenwinkel halbirt.

Ferner nennen wir die Dielektrisirungsconstante

in der Richtung  $a$ :  $\kappa_1$ ,

„ „ „  $b$ :  $\kappa_2$ ,

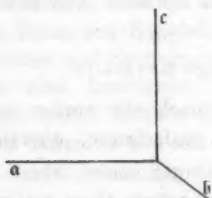
„ „ „  $c$ :  $\kappa_3$ .

Betrachten wir zunächst drei Stäbchen, aus ein und demselben zweiaxigen Krystall geschnitten, welche, der Allgemeinheit halber, verschiedene Volumina  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  und somit auch verschiedene Constante  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$ ,  $A_3$ ,  $B_3$  haben sollen. Setzen wir zur Vereinfachung, auf die Formel (I) zurückgreifend, den Ausdruck

$$\frac{VP^2}{Mp} = L,$$

so ergeben sich folgende, zur logarithmischen Rechnung fertigen Formeln:

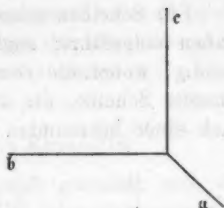
I. Stäbchen.



$$\kappa_2 = \frac{\kappa_1 [2 A_1 - L_1] + 2}{\kappa_1 [L_1 (B_1 - A_1) - 2 A_1 B_1] - 2 B_1 - L_1}$$

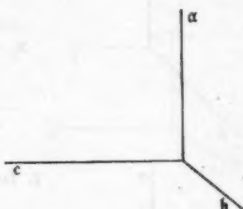
## II. Stäbchen.

$$x_2 = \frac{x_1 [2 B_2 + L_2] + 2}{x_1 [L_2 (B_2 - A_2) - 2 A_2 B_2] - 2 A_2 + L_2}.$$



## III. Stäbchen.

$$x_3 = \frac{x_2 [2 B_3 + L_3] + 2}{x_2 [L_3 (B_3 - A_3) - 2 A_3 B_3] - 2 A_3 + L_3}.$$



Aus den beiden ersten Gleichungen ergibt sich:

$$x_1 \text{ und } x_2,$$

aus der dritten:

$$x_3.$$

Dass sich entsprechend die Formeln für alle möglichen Aufhängungen herstellen lassen, ist leicht ersichtlich; und durch zweckmässig abgeänderte Aufhängung der drei Stäbchen werden Controlmessungen ermöglicht.

Soll die Bestimmung mittels zweier Scheiben ausgeführt werden, was vorher als günstigster Fall bezeichnet wurde, so gestalten sich die umgewandelten Formeln folgendermaassen.

Zunächst sei wieder dieselbe Vereinfachung eingeführt. Da wir aber anfangs für den Fall, dass der Winkel  $\varphi$  um  $\delta$  verkleinert wird, was bei Stäbchen der Fall ist, gesetzt haben:

$$\frac{\delta}{\cos 2 \delta} = p,$$

bei Scheiben aber der Winkel  $\varphi$  um  $\delta$  vergrößert wird, so wollen wir, um bei Benutzung der Formeln von dem Vorzeichen des Winkels unabhängig zu sein, für Scheiben setzen:

$$\frac{\delta}{\cos 2 \delta} = -p,$$

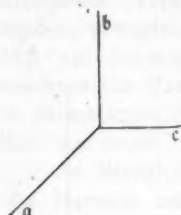
und somit:

$$-\frac{3 P^2}{M p} = Q.$$

Für Scheiben seien, der Uebersicht halber, deutsche Buchstaben eingeführt; zugleich wird eine Doppelbezeichnung notwendig, wobei die römischen Ziffern sich allein auf eine bestimmte Scheibe, die arabischen, wie bisher, auf die Messung nach einer bestimmten Richtung beziehen sollen.

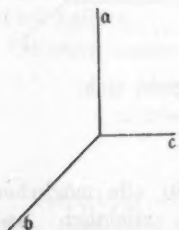
## Scheibe I.

## 1. In erster Aufhängung.



$$x_1 = \frac{x_2 [2 \mathfrak{U}_I + \mathfrak{L}_{II}] + 2}{x_2 [\mathfrak{L}_{II} (\mathfrak{U}_I - \mathfrak{B}_I) - 2 \mathfrak{U}_I \mathfrak{B}_I] - 2 \mathfrak{B}_I + \mathfrak{L}_{II}}.$$

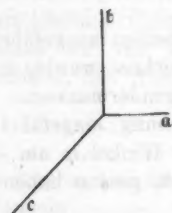
## 2. In zweiter Aufhängung.



$$x_2 = \frac{x_1 [2 \mathfrak{U}_I + \mathfrak{L}_{II}] + 2}{x_1 [\mathfrak{L}_{II} (\mathfrak{U}_I - \mathfrak{B}_I) - 2 \mathfrak{U}_I \mathfrak{B}_I] - 2 \mathfrak{B}_I + \mathfrak{L}_{II}}.$$

## Scheibe II.

## 3.



$$= x_1 \frac{x_2 [2 \mathfrak{B}_{II} - \mathfrak{L}_{II}] + 2}{x_2 [\mathfrak{L}_{II} (\mathfrak{U}_{II} - \mathfrak{B}_{II}) - 2 \mathfrak{U}_{II} \mathfrak{B}_{II}] - 2 \mathfrak{U}_{II} - \mathfrak{L}_{II}}.$$

Aus 1. und 3. ergeben sich:

$$x_2 \text{ und } x_1,$$

aus 2.:

$$x_3.$$

Mit der Scheibe II lässt sich, was als Controle stets zu empfehlen ist, ebenfalls  $x_2$  bestimmen.

Werden, was früher als zweiter Fall angegeben wurde, zwei Stäbchen und eine Scheibe verwendet, so kommen die-



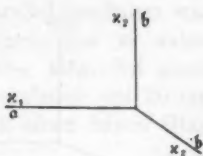
selben, den Stäbchen bez. der Scheibe entsprechenden Formeln in Anwendung; und auch hier gestattet die zweifache Aufhängung der Scheibe wieder eine Controlmessung.

### Formeln für optisch einaxige Krystalle.

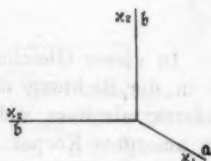
Für einen optisch einaxigen Krystall gestalten sich die Formeln für die drei verschiedenen Fälle folgendermaassen.

#### I. Fall: Zwei Stäbchen.

$$x_2 = \frac{x_1 [2 A_1 - L_1] + 2}{x_1 [L_1 (B_1 - A_1) - 2 A_1 B_1] - 2 B_1 - L_1}.$$

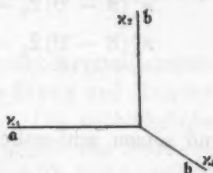


$$x_2 = \frac{x_1 [2 B_2 + L_2] + 2}{x_1 [L_2 (B_2 - A_2) - 2 A_2 B_2] - 2 A_2 + L_2}.$$

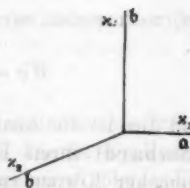


#### II. Fall: Ein Stäbchen und eine Scheibe, die beide als Rotationsaxe die optische Axe haben.

$$x_2 = \frac{x_1 [2 A_1 - L_1] + 2}{x_1 [L_1 (B_1 - A_1) - 2 A_1 B_1] - 2 B_1 - L_1}.$$

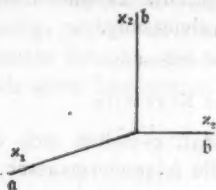


$$x_2 = \frac{x_1 [2 \mathfrak{A}_2 + \mathfrak{L}_2] + 2}{x_1 [\mathfrak{L}_2 (\mathfrak{B}_2 - \mathfrak{A}_2) - 2 \mathfrak{A}_2 \mathfrak{B}_2] - 2 \mathfrak{B}_2 + \mathfrak{L}_2}.$$



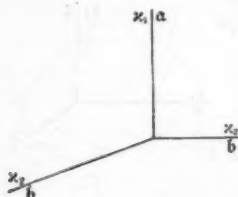
## III. Fall: Eine Scheibe, parallel der optischen Axe.

In erster Aufhängung:



$$x_1 = \frac{x_2 [2\mathfrak{U} + \mathfrak{Q}_1] + 2}{x_2 [\mathfrak{U}_1 (\mathfrak{U} - \mathfrak{B}) - 2\mathfrak{U}\mathfrak{B}] - 2\mathfrak{B} + \mathfrak{Q}_1}.$$

In zweiter Aufhängung:

wird  $\mathfrak{Q}_2 (\mathfrak{U} - \mathfrak{B}) - 2\mathfrak{U}\mathfrak{B} = \omega$  gesetzt:

$$x_2 = \frac{\mathfrak{U} + \mathfrak{B}}{\omega} = \sqrt{\frac{(\mathfrak{U} + \mathfrak{B})^2}{\omega^2} + \frac{2}{\omega}}.$$

In dieser Gleichung erscheint das  $x_1$  gar nicht mehr, da es in die Richtung der Aufhängung fällt. Das heisst nichts anderes, als dass sich die Scheibe in dieser Aufhängung wie ein amorpher Körper verhält. Und wenn wir nun den letzten Ausdruck reconstruieren:

$$x_2^2 [\mathfrak{Q}_2 (\mathfrak{U} - \mathfrak{B}) - 2\mathfrak{U}\mathfrak{B}] - 2x_2 (\mathfrak{U} + \mathfrak{B}) - 2 = 0,$$

$$x_2^2 (\mathfrak{U} - \mathfrak{B}) \mathfrak{Q}_2 - 2[x_2^2 \cdot \mathfrak{U}\mathfrak{B} + x_2 (\mathfrak{U} + \mathfrak{B}) + 1] = 0,$$

$$x_2^2 (\mathfrak{U} - \mathfrak{B}) \mathfrak{Q}_2 - 2(1 + x_2 \mathfrak{U})(1 + x_2 \mathfrak{B}) = 0,$$

$$1 = \frac{x_2^2 (\mathfrak{U} - \mathfrak{B}) \mathfrak{Q}_2}{2(1 + x_2 \mathfrak{U})(1 + x_2 \mathfrak{B})},$$

und setzen schliesslich wieder den Wert:

$$\mathfrak{Q}_2 = -\frac{\mathfrak{B} P^2}{M \nu}$$

ein, so kommen wir zu der Gleichung:

$$M \nu = \frac{x_2^2 (\mathfrak{B} - \mathfrak{U})}{2(1 + x_2 \mathfrak{U})(1 + x_2 \mathfrak{B})} \mathfrak{B} P^2.$$

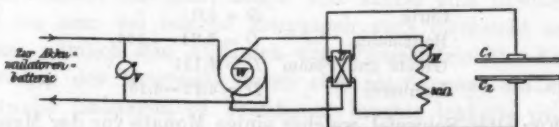
Und dies ist der Ausdruck, den Graetz und Fomm, und später Lombardi ihren Bestimmungen der Dielektricitätsconstante amorpher Körper zu Grunde gelegt haben.

## Versuchsanordnung.

Das homogene, elektrische Feld wurde zwischen den Platten eines Kohlrausch'schen Condensators hergestellt. Die wechselnden Ladungen erhielten die Platten direct von den Wechselstromklemmen eines zu diesem Zweck montirten Elektromotors, welcher mit Gleichstrom von einer Accumulatorenbatterie gespeist wurde. Zur Spannungsmessung des Wechselstromes diente ein sorgfältig geaichtes Hitzdrahtvoltmeter, welches den Condensatorplatten parallel geschaltet war.

Zwischen den Condensatorplatten wurde das zu untersuchende Krystallstäbchen, bez. die Scheibe, möglichst genau im Mittelpunkte des Feldes an einem Coconfaden von 20 mm Länge aufgehängt, mit welchem es durch einen feinen Glasstab verbunden war.

Die Schaltung der ganzen Versuchsanordnung sei durch folgende Figur veranschaulicht.



V Gleichstrom-Voltmeter. W Wechselstromtransformator. U Umschalter. H Hitzdraht-Voltmeter mit 80  $\Omega$  Widerstand.  $C_1, C_2$  Condensatorplatten.

## Die Messungen.

Sämtliche in dieser Arbeit verwendeten Krystallschnitte sind, genau nach Angabe, bei den Herren Steeg und Reuter in Homburg v. d. Höhe hergestellt worden. Die nachträgliche Bestimmung der Axenrichtungen geschah mittels des Nörrenberg'schen Polarisationsmikroskopes, je nach Bedarf im monochromatischen oder gewöhnlichen convergenten Licht.

Zur Erprobung der Anordnung wurden zunächst amorphe Körper untersucht.

## Schwefel.

Verwendet wurde ein frisch gegossenes cylindrisches Stäbchen von 17 mm Länge und 2,9 mm Dicke. Die in die Rechnung einzuführenden Grössen ergeben sich wie folgt. Es

sollen dabei nochmals die früher eingeführten Bezeichnungen zur Erläuterung beigelegt werden:

Rotationsaxe . . . . .	$2a = 17 \text{ mm}$
Durchmesser . . . . .	$2b = 2,9 \text{ mm}$
Auf Ellipsoid corrig. Volumen	$0,83 V = 93,197 \text{ mm}^3$
Axenverhältniskonstante . . .	$A = 0,56171$
"	$B = 6,0127$
Wechselstromspannung . . . .	$E = 75,5 \text{ Volt}$
Condensatorplattendistanz . .	$d = 20 \text{ mm}$
Torsionsmoment . . . . .	$M = 0,003680$
Scalausschlag . . . . .	$s = 104 \text{ mm}$
Ausschlagswinkel . . . . .	$\delta = 0^\circ 59' 34''$

Hieraus ergibt sich:

$$\text{Die Dielektrisationskonstante} \quad \kappa = 0,2426$$

$$\text{Die Dielektricitätskonstante} \quad 1 + 4\pi\kappa = D = 4,0487$$

Dieser Wert stimmt mit den von anderen Beobachtern gefundenen Werten gut überein. Es fanden:

Curie	$D = 4,0$
Boltzmann	$D = 3,84-4,184$
Graetz und Fomm	$D = 4,131$
Lombardi	$D = 4,11-4,16$

Für alten Schwefel, welcher einige Monate vor der Messung gegossen und in Verwendung war, fand ich den Wert:

$$\kappa = 0,20685 \quad D = 3,5994$$

Graetz und Fomm fanden für alten Schwefel:

$$\kappa = 0,22266 \quad D = 3,798$$

#### Paraffin.

Es wurde ein frisch gegossenes Stäbchen verwendet; die erforderlichen Grössen ergaben sich folgendermaassen:

$2a = 23,5 \text{ mm}$	
$2b = 2,96 \text{ mm}$	
$0,83 V = 134,32 \text{ mm}^3$	
$M = 0,00350$	
$A = 0,361854$	$E = 73,75$
$B = 6,1038$	$d = 30 \text{ mm}$
$s = 24 \text{ mm}$	
$\delta = 0^\circ 13' 30''$	
$\kappa = 0,11598$	$D = 2,4574$

Andere Beobachter fanden folgende Werte:

Boltzmann	$D = 2,82$
Graetz und Fomm	$D = 2,20$
Lombardi	$D = 2,44-2,46$

Auch hier zeigt sich eine gute Uebereinstimmung.

## Krystalle.

### I. Einaxige Krystalle.

#### Quarz.

Krystallklasse: Trigonal trapezoëdr. (Alt. Bezeichn.: Hexagonal trapezoëdr.).

Doppelbrechung: positiv.

Meine Messungen wurden mit zwei sehr vollkommen gearbeiteten cylindrischen Stäbchen durchgeführt, deren eines parallel zur optischen Axe, das andere senkrecht dazu geschnitten war.

Beim Quarz, hauptsächlich bei dem  $\perp$  zur optischen Axe geschnittenen Stäbchen, zeigte sich zuerst eine Erscheinung, auf die man bei solchen Messungen stets Rücksicht nehmen muss, nämlich das Auftreten der Pyroelektricität. Ein Bestreichen des Krystalles durch eine Gasflamme, um etwaige statische Ladungen zu beseitigen, brachte lebhaft pyroelektrische Erregung hervor, die stundenlang<sup>1)</sup> anhielt und alle Messungen illusorisch machte.

Die von pyroelektrischen Einflüssen freigemachten Messungen ergaben, im Mittel aus vielen Versuchen, folgende Resultate.

Für Quarz  $\parallel$  zur optischen Axe:

Quarz  $\parallel$ .

$$2a = 19,8 \text{ mm}$$

$$2b = 2,516 \text{ mm}$$

$$(0,88 \text{ V}) = 81,7055 \text{ mm}^2$$

$$A = 0,3659$$

$$(\text{const.}) M = 0,0048896$$

$$B = 6,1003$$

$$E = 79,75 \text{ Volt}$$

$$\eta = 0,9919$$

$$d = 30 \text{ mm}$$

$$s = 60 \text{ mm}$$

$$\delta = 0^\circ 34' 23''$$

1) Vgl. E. Riecke, K. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 7. p. 1—25. 1887; 13. p. 577.

Für Quarz  $\perp$  zur optischen Axe:

Quarz  $\perp$ .

$$2a = 19,8 \text{ mm}$$

$$2b = 2,388 \text{ mm}$$

$$(0,83 \text{ V}) = 78,6025 \text{ mm}^3$$

$$A = 0,33843$$

$$M = 0,0048896$$

$$B = 6,114$$

$$E = 72,57 \text{ Volt}$$

$$\eta = 0,9927$$

$$d = 80 \text{ mm}$$

$$s = 54,4 \text{ mm}$$

$$\delta = 0^\circ 31' 23''$$

Hieraus ergibt sich nach den oben entwickelten Formeln:

$$x_1 = 0,32285$$

$$x_2 = 0,2940$$

$$D_1 = 5,0561 (\parallel \text{ opt. Axe})$$

$$(\perp \text{ opt. Axe}) D_2 = 4,6946$$

Curie fand für Quarz die Werte:

$$\parallel D_1 = 4,55$$

$$\perp D_2 = 4,49$$

Romich und Nowak fanden, ohne eine bestimmte Richtung anzugeben:

$$D = 4,6$$

Demnach erscheinen die von mir gefundenen Werte etwas höher, als die bisher bestimmten, und zeigen untereinander eine grössere Verschiedenheit als die Curie'schen. Mit dem positiven Sinn der Doppelbrechung stimmen sie überein.

Turmalin.

Krystallklasse: Ditrig. pyr. (ält. Bezeichn.: Hexagonal rhomboëdr.).

Doppelbrechung: negativ.

Auch der Turmalin erwies sich als stark pyroelektrisch; doch zeigte sich bei ihm das parallel der optischen Axe geschnittene Stäbchen bedeutend empfindlicher als das senkrechte. Letzteres reagierte auf Temperaturänderungen sehr wenig. Dies stimmt mit der Thatsache überein, dass bei Turmalin die Polarität in der Richtung der optischen Axe auftritt, während in der dazu senkrechten Ebene keine Polarität nachgewiesen wurde.

Die mit zwei gut gearbeiteten, cylindrischen Stäbchen, aus klarem, dunkelgrünem Turmalin, ausgeführten Messungen, ergaben folgendes:

Turmalin  $\parallel$ .

$$2a = 19,6 \text{ mm}$$

$$2b = 2,576 \text{ mm}$$

$$(0,83 V) = 84,784 \text{ mm}^3$$

$$A = 0,38487$$

$$M = 0,0048896$$

$$B = 6,0908$$

$$E = 61,6 \cdot 1,23$$

$$\eta = 0,991325$$

$$d = 30 \text{ mm}$$

$$s = 94,6 \text{ mm}$$

$$\delta = 0^\circ 54' 11,5''$$

Turmalin  $\perp$ .

$$2a = 19,6 \text{ mm}$$

$$2b = 2,468 \text{ mm}$$

$$(0,83 V) = 77,824 \text{ mm}^3$$

$$A = 0,31402$$

$$M = 0,0048896$$

$$B = 6,1262$$

$$E = 62,5 \cdot 1,23$$

$$\eta = 0,99204$$

$$d = 30 \text{ mm}$$

$$s = 116 \text{ mm}$$

$$\delta = 1^\circ 6' 28''$$

Hieraus ergibt sich:

$$x_1 = 0,440716$$

$$x_2 = 0,487685$$

$$D_1 = 6,5882$$

$$D_2 = 7,1284$$

Auch hier zeigt sich Uebereinstimmung mit dem Sinne der Doppelbrechung.

Curie fand die Dielektricitätsconstanten:

$$\parallel D_1 = 6,05$$

$$\perp D_2 = 7,10$$

Kalkspat.

Krystallklasse: Ditrig. scal. (ält. Bezeichn.: Hexagonal rhomboëdr.)

Doppelbrechung: negativ.

Zu den Untersuchungen von Kalkspat wurden vier cylindrische Stäbchen verwendet, zwei parallel und zwei senkrecht zur optischen Axe geschnitten. Das eine Paar der Schnitte zeigte sich stark von Fissuren durchzogen, die von Geübten schon mit freiem Auge wahrgenommen werden konnten. Dies macht sich denn auch in der Verschiedenheit der Resultate, welche die beiden Paare lieferten, bemerkbar.



## 1. Paar.

Kalkspat  $\parallel$ .

$2a = 19,1 \text{ mm}$

$2b = 2,30 \text{ mm}$

$(0,83 V) = 65,865 \text{ mm}^3$

$A = 0,3378654$

$M = 0,0048896$

$B = 6,1142$

$E = 61,6 \cdot 1,23$

$\eta = 0,99273$

$d = 25 \text{ mm}$

$s = 130 \text{ mm}$

$\delta = 1^\circ 14' 26''$

Kalkspat  $\perp$ .

$2a = 19,5 \text{ mm}$

$2b = 2,35 \text{ mm}$

$(0,83 V) = 70,1983 \text{ mm}^3$

$A = 0,33796$

$M = 0,0048896$

$B = 6,109$

$E = 60,72 \cdot 1,23$

$\eta = 0,9927$

$d = 25 \text{ mm}$

$s = 159,2 \text{ mm}$

$\delta = 1^\circ 31' 8''$

$x_1 = 0,522052$

$x_2 = 0,5967$

$D_1 = 7,5603$

$D_2 = 8,4917$

## 2. Paar.

Kalkspat  $\parallel$ .

$2a = 19,2 \text{ mm}$

$2b = 2,032 \text{ mm}$

$(0,83 V) = 51,6782 \text{ mm}^3$

$A = 0,278165$

$M = 0,0048896$

$B = 6,144$

$E = 62,5 \cdot 1,23$

$\eta = 0,9944$

$d = 30 \text{ mm}$

$s = 97,2 \text{ mm}$

$\delta = 0^\circ 55' 41''$

Kalkspat  $\perp$ .

$2a = 17,8 \text{ mm}$

$2b = 2,196 \text{ mm}$

$(0,83 V) = 49,57 \text{ mm}^3$

$A = 0,35034$

$M = 0,0048896$

$B = 6,1081$

$E = 62,7 \cdot 1,23$

$\eta = 0,99237$

$d = 25 \text{ mm}$

$s = 160,4$

$\delta = 1^\circ 31' 49''$

$x_1 = 0,6530$

$x_2 = 0,71456$

$D_1 = 9,2058$

$D_2 = 9,9793$

Man sieht, wie verschieden die Resultate dieser beiden Kalkspatkrystalle sind. Die letzteren, welche von dem fissurirten Krystalle stammen, sind natürlich als Werte der Dielektricitätsconstanten unbrauchbar.

Die Uebereinstimmung mit dem optisch negativen Sinne des Kalkspates zeigt sich bei beiden. — Andere Beobachter fanden für  $D$  folgende Werte:

Curie:	$D_1 = 8,03$	
	⊥ $D_2 = 8,48$	
Romich u. Nowak:	$D_1 = 7,5$	
	⊥ $D_2 = 7,7-8,4$	
	$D_1 = 8,5$	} bei dauernder Ladung.
	⊥ $D_2 = 9,9$	

Der Kalkspat zeigte sich, sowohl parallel als senkrecht zur optischen Axe, unabhängig von Temperaturänderungen. Die Messungen können daher ruhig direct nach einem Flammendurchschlag vorgenommen werden. Doch empfiehlt es sich, speciell bei Kalkspat, die Flamme sehr schnell und vorsichtig zu handhaben, wenn das Springen des Krystalles vermieden werden soll. Dasselbe gilt für den ersten Vertreter der nun folgenden zweiaxigen Krystalle, den Baryt.

## II. Zweiaxige Krystalle.

### Baryt.

Rhombisch. — Doppelbrechung: positiv.

a zweite Mittellinie (stumpfer Axenwinkel). b optische Normale.

c erste Mittellinie (spitzer Axenwinkel).

Die Messungen für Baryt wurden mit zwei Scheiben und zwei Stäbchen ausgeführt. Die Scheiben, deren eine die Axen a und b, die andere die Axen b und c enthielt, waren aus einem Krystall geschnitten, die Stäbchen, eines parallel a, das andere parallel b, ebenfalls. Die Scheiben, welche ehemals zu Elasticitätsmessungen im Mineralogischen Institut München gedient hatten, verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Groth. Gerade diese Scheiben waren für meine Messungen ausserordentlich wertvoll. Wenn ein Krystall so auffallend grosse Verschiedenheiten der Dielektricitätsconstante in zwei verschiedenen Richtungen zeigt, wie es bei Baryt der Fall ist, so ist es bedeutend vertrauenerweckender, wenn man diese

Unterschiede an einer einzigen Scheibe zeigen kann, nur dadurch, dass man dieselbe in zwei verschiedenen, einen rechten Winkel bildenden Richtungen aufhängt, als wenn man auf zwei verschiedene Schnitte angewiesen ist. Doch bevor ich auf eine weitere Besprechung eingehe, möchte ich die Ergebnisse der Messungen der beiden Krystalle vorführen.

## Messungen mit zwei Scheiben.

## Scheibe I. a/b.

$$\begin{array}{ll} 2a = 0,5 \text{ mm} & \mathfrak{A} = 11,9353 \\ 2b = 15,0 \text{ mm} & \mathfrak{B} = 0,31556 \\ (0,83 V) = 73,336 \text{ mm}^3 & \varepsilon = 26,9833 \end{array}$$

## Erste Aufhängung, Messung nach a.



$$\begin{array}{ll} E = 60,9.1,23 & s = 153,5 \text{ mm} \\ d = 25 \text{ mm} & \delta = 1^\circ 27' 25,4'' \end{array}$$

## Zweite Aufhängung, Messung nach b.



$$\begin{array}{ll} E = 60,7.1,23 & s = 230,5 \text{ mm} \\ d = 25 \text{ mm} & \delta = 2^\circ 11' 48,6'' \end{array}$$

## Scheibe II. b/c.

$$\begin{array}{ll} 2a = 0,5 \text{ mm} & \mathfrak{A} = 11,923 \\ 2b = 14,7 \text{ mm} & \mathfrak{B} = 0,32172 \\ (0,83 V) = 70,4325 \text{ mm}^3 & \varepsilon = 29,383 \end{array}$$

## Messung nach c.



$$\begin{array}{ll} E = 64,5.1,23 & s = 165,5 \text{ mm} \\ d = 25 \text{ mm} & \delta = 1^\circ 34' 43,6'' \end{array}$$

## Hieraus ergibt sich:

$$\begin{array}{ll} x_1 = 0,47537 & x_2 = 0,47718 \\ D_1 = 6,9736 & D_2 = 6,9956 \end{array}$$

## Ferner aus der Messung nach b:

$$\begin{array}{l} x_2 = 0,723175 \\ D_2 = 10,0877 \end{array}$$

Auffallend ist hier der grosse Unterschied zwischen der Dielektricitätsconstanten in der Richtung der optischen Normalen und denjenigen, deren Richtungen in der Axenebene liegen. Man sollte erwarten, dass  $D_2$  zwischen  $D_1$  und  $D_3$  liege, und zwischen letzteren eine grössere Verschiedenheit bestände. Ich nahm dieses Resultat mit grossem Misstrauen auf; doch ergaben wiederholte Versuche dasselbe, und neue Messungen mit zwei aus einem anderen Barytkrystall geschnittenen Stäbchen lieferten ähnliche Resultate, welche dieselbe Art der Verschiedenheit aufweisen. Leider war es nicht möglich, mit diesem zweiten Krystall eine vollständige Bestimmung nach allen drei Hauptrichtungen auszuführen, da sich aus demselben nur zwei Stäbchen heraus schneiden liessen, und zwar nach den Richtungen  $a$  und  $b$ , also denjenigen, welche die grösste Verschiedenheit aufweisen.

## Messungen mit zwei cylindrischen Stäbchen.

## Baryt a.

$2a = 19,0 \text{ mm}$	$A = 0,307575$
$2b = 2,15 \text{ mm}$	$B = 6,1294$
$(0,83 V) = 57,258 \text{ mm}^3$	$\eta = 0,99358$
$E = 62,16 \cdot 1,23$	$s = 104,68 \text{ mm}$
$d = 25 \text{ mm}$	$\delta = 0^\circ 59' 59''$

## Baryt b.

$2a = 19,4 \text{ mm}$	$A = 0,2875$
$2b = 2,1 \text{ mm}$	$B = 6,1394$
$(0,83 V) = 55,77 \text{ mm}^3$	$\eta = 0,9941$
$E = 62,8 \cdot 1,23$	$s = 208 \text{ mm}$
$d = 25 \text{ mm}$	$\delta = 1^\circ 58' 59''$
$\kappa_1 = 0,488065$	$\kappa_2 = 0,8682_{55}$
$D_1 = 7,1333$	$D_2 = 11,9109$

Hier zeigt sich derselbe auffallende Unterschied wie bei dem erstbesprochenen Krystall, doch ergaben sich die Werte grösser als bei diesem. Dies könnte von einer etwaigen Beeinflussung der Aufhängevorrichtung im zweiten Falle herühren; doch ergaben an verschiedenen Tagen mit der Aufhängevorrichtung allein angestellte Versuche, dass keine nachweisbare Beeinflussung vorhanden war. Auch zeigten sich die beiden Barytstäbchen ebenso rein und farblos wie die Scheiben,

und konnte ich auch durch mikroskopische Untersuchung keine Risse oder Einschlüsse nachweisen.

Auf Grund dieses einen Beispieles zu behaupten, dass Krystalle, mit sonst gleichen physikalischen Eigenschaften, verschiedene Dielektricitätsconstanten haben können, wäre gewagt. Für die Leitfähigkeit der Krystalle hat Curie<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass sie bei gleichen Krystallen ausserordentliche Verschiedenheit zeigt; es ist nicht unmöglich, dass auch für die Dielektricitätsconstante eine solche Verschiedenheit in geringerem Maasse besteht. Sicheres hierüber liesse sich erst sagen, wenn diesbezügliche, vergleichende Messungen an farblosen Krystallen derselben Materie von gleichem und verschiedenem Fundort angestellt wären, die sich auf eine Reihe von Krystallen erstrecken müssten.

Was nun die unerwartet hohe Verschiedenheit zwischen  $D_2$  und  $D_1$ ,  $D_3$  betrifft, sowie die geringe Differenz zwischen  $D_1$  und  $D_3$ , so lässt sich hier eine Beziehung zwischen den Dielektricitätsconstanten und den Quadraten der Brechungsindices gar nicht mehr erkennen, da der Gang der Verschiedenheit ein völlig anderer geworden ist. Es erscheint hier die optische Normale als Hauptsymmetrieaxe, um welche in der Axenebene nahezu dielektrische Gleichheit herrscht.

Leider war es mir nicht möglich, dieses Verhalten noch bei anderen zweiaxigen Krystallen zu untersuchen; wohl aber bot sich noch ein Beispiel für die auffallende Verschiedenheit zwischen  $D_2$  und  $D_1$ , und zwar beim Aragonit.

#### Aragonit.

Rhombisch. — Doppelbrechung: negativ.

a erste Mittellinie (spitzer Axenwinkel). b optische Normale.

c zweite Mittellinie (stumpfer Axenwinkel).

Es war schwer, einen zur Herstellung der Schnitte geeigneten Aragonitkrystall ausfindig zu machen, da die meisten Krystalle dieses Mineralen von Zwillinglamellen durchzogen sind. Und leider war es unmöglich, aus dem zur Verfügung stehenden reinen Krystall, der frei von diesem Nachteil war, mehr als zwei Schnitte, und zwar Stäbchen, herzustellen, sodass der Aragonit nur nach zwei Hauptrichtungen a, b untersucht werden konnte. Die Messungen ergaben folgendes:

<sup>1)</sup> J. Curie, Ann. de Chim. et de Phys. 6. Serie 18. p. 212, 236, 240 u. 258. 1889.

## Aragonit a.

$2a = 16,4 \text{ mm}$

$2b = 2,25 \text{ mm}$

$(0,88 V) = 54,121 \text{ 25 mm}^3$

$A = 0,40958$

$E = 62,5 \cdot 1,23$

$B = 6,0785$

$d = 20 \text{ mm}$

$\eta = 0,99056$

$s = 115,2$

$\delta = 1^\circ 5' 58''$

## Aragonit b.

$2a = 16,3 \text{ mm}$

$2b = 2,3 \text{ mm}$

$(0,88 V) = 56,209 \text{ mm}^3$

$A = 0,42697$

$E = 62,4 \cdot 1,23$

$B = 6,0697$

$d = 20 \text{ mm}$

$\eta = 0,9900$

$s = 223,2$

$\delta = 2^\circ 7' 39''$

$\kappa_1 = 0,398765$

$\kappa_2 = 0,648107$

$D_1 = 6,011$

$D_2 = 9,1443$

Das verschiedene Verhalten nach den Richtungen a und b tritt hier ebenso deutlich auf, wie bei Baryt. Die Ausschläge der fast gleich dimensionirten Stäbchen bezüglich der Richtung der optischen Normale sind beinahe doppelt so gross wie diejenigen nach der in der Axenebene liegenden Richtung a. —

Die in vorliegender Arbeit gefundenen Dielektricitätsconstanten seien hier noch in einer Tabelle zusammengestellt.

Tabelle.

+ Quarz	zur optischen Axe . .	$D_1 = 5,0561$
Quarz $\perp$	„ „ „ . .	$D_2 = 4,6946$
— Turmalin	„ „ „ . .	$D_1 = 6,5882$
Turmalin $\perp$	„ „ „ . .	$D_2 = 7,1284$
— Kalkapat	„ „ „ . .	$D_1 = 7,5803$
Kalkapat $\perp$	„ „ „ . .	$D_2 = 8,4917$
+ Baryt a zweite Mittellinie . . .		$D_1 = 6,9736$
Baryt b optische Normale . . .		$D_2 = 10,0877$
Baryt c erste Mittellinie . . .		$D_3 = 6,9956$
+ Baryt a zweite Mittellinie . . .		$D_1 = 7,1333$
Baryt b optische Normale . . .		$D_2 = 11,9109$
— Aragonit a erste Mittellinie . . .		$D_1 = 6,0111$
Aragonit b optische Normale . . .		$D_2 = 9,1443$
Schwefel gegossen . . . . .		$D = 4,0487$
Paraffin gegossen . . . . .		$D = 2,4574$

Besonders auffallend ist in diesen Resultaten das Verhalten der zweiaxigen Krystalle, welches von den Maxwell'schen Beziehungen zwischen Dielektricitätsconstante und Brechungsindex wesentliche Abweichungen zeigt. Während der Brechungsindex für die Richtung der *b*-Axe zwischen demjenigen für die *a*- und *c*-Axe liegt, erweist sich die Dielektricitätsconstante in der Richtung der *b*-Axe bedeutend grösser als in den beiden anderen Hauptrichtungen. Hr. Prof. Beckenkamp<sup>1)</sup>, welchem ich für die interessante Besprechung meiner Arbeit zu Dank verpflichtet bin, spricht die Vermutung aus, dass diese auffallenden Abweichungen auf pyroelektrische Erscheinungen zurückzuführen seien; zunächst weil die beiden Messungen bei Baryt mit verschiedenem Materiale bedeutend voneinander abweichen, und zweitens, weil die theoretisch verlangte Beziehung der Dielektricitätsconstanten zu den optischen Constanten durchaus nicht erfüllt ist.

Dass die Pyroelektricität eine Möglichkeit zur Erklärung dieser Abweichungen geben kann, ist nach den vorhandenen Arbeiten über die pyroelektrischen Eigenschaften des Baryt<sup>2)</sup> und Aragonit<sup>3)</sup> nicht zu bezweifeln. Doch muss ich bei den vorliegenden Messungen die Mitwirkung der Pyroelektricität als vollständig ausgeschlossen betrachten, da die Untersuchungen von Baryt und Aragonit unter specieller Berücksichtigung der möglichen pyroelektrischen Wirkung mit denselben umfassenden Vorsichtsmaassregeln durchgeführt wurden wie diejenigen mit dem stark pyroelektrischen Quarz. — Was die Verschiedenheit der Dielektricitätsconstanten verschiedener Barytkrystalle betrifft, so liegt kein Grund vor, diese gerade durch Pyroelektricität zu erklären. Dass Krystalle ein und desselben Materiales von verschiedenen Fundorten verschiedene physikalische Eigenschaften haben können, ist, wie schon oben bemerkt, nichts Neues<sup>4)</sup> und auch von Beckenkamp<sup>5)</sup> nachgewiesen. — Eine

1) J. Beckenkamp, Zeitschr. f. Kryst. u. Min. 35. p. 184—188. 1901.

2) J. Beckenkamp, l. c. 15. p. 311; 28. p. 85. 1897. W. Hankel, Abt. d. math.-phys. Kl. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 10. p. 274, 306. 1874.

3) J. Beckenkamp, Zeitschr. f. Kryst. u. Min. 30. p. 56.

4) J. Curie, Ann. de Chim. et de Phys. 6. Serie 18. p. 212, 236, 240 u. 258. 1889.

5) J. Beckenkamp, Zeitschr. f. Kryst. u. Min. 28. p. 85. 1897.



Erklärung für die Abweichung der zweiaxigen Krystalle von den Maxwell'schen Beziehungen zwischen Dielektricitätsconstante und Brechungsindex zu geben, scheint heute noch nicht möglich. In der Beantwortung dieser Frage dürfte eine lange Reihe neuer, interessanter Versuche erstehen, bei welchen sich Krystallographie und Physik die Hand reichen müssen.

Was das rein Technische in vorliegender Arbeit betrifft, so ist die wesentliche Vereinfachung der Versuchsanordnung gegenüber derjenigen von Graetz und Fomm hervorzuheben. Während bei diesen die Ausschläge des zu untersuchenden Körpers mit denjenigen eines gleichzeitig zu beobachtenden Körpers mit bekannter Dielektricitätsconstante verglichen werden, wozu gleichzeitig zwei Beobachter notwendig sind, gestattet jene, ohne Zuhülfenahme eines Vergleichskörpers, mit Inbetrachtziehung der jeweiligen Messspannung und Periodenzahl die Dielektricitätsconstante eines Körpers direct zu bestimmen.

Am Schlusse meiner Arbeit möchte ich es nicht versäumen, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Prof. v. Lommel, Prof. Graetz und Prof. Groth meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die gütige Unterstützung und Förderung, die mir von ihrer Seite während der Arbeit allzeit zu Theil wurde.

(Eingegangen 10. November 1901.)

## 6. *Zur mathematischen Behandlung des zweiten Hauptsatzes; von Alfred Dentzot.*

Die mathematische Formulirung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie gestaltet sich am einfachsten, wenn man — wie es in der modernen Theorie von M. Planck<sup>1)</sup> geschieht — von den idealen Gasen ausgeht und für diese den Ausdruck des ersten Hauptsatzes aufstellt. Wird dann dieser Ausdruck durch die absolute Temperatur dividirt, so ist er das vollständige Differential einer Function, die nach Clausius die Entropie, nach Zeuner das Wärmegewicht genannt wird. Mit Anlehnung an die Bezeichnung in der Theorie der Differentialgleichungen erscheint der reciproke Wert der absoluten Temperatur als der integrirende Factor jener Gleichung, welche der erste Hauptsatz liefert. Indem nun Zeuner von dem allgemeinen Ausdruck für den ersten Hauptsatz ausgeht, benutzt er diesen Gedanken, um auf ihm in seiner berühmten „Technischen Thermodynamik“<sup>2)</sup> die mathematische Formulirung des zweiten Hauptsatzes aufzubauen. Indes hat Clausius<sup>3)</sup> Gründe angegeben, welche diese Behandlungsweise des Gegenstandes unzulässig erscheinen lassen.

Nachstehende Untersuchung soll zunächst zeigen, inwieweit bei dem erwähnten Thema von einem integrierenden Factor die Rede sein darf und im Anschluss hieran versucht werden, den Clausius'schen Ausdruck für die reversiblen Processe einwandfrei zu erweisen.

1. Im Folgenden sollen nur solche reversible Processe betrachtet werden, welche aus einer Reihe von stetig aufeinanderfolgenden Gleichgewichtszuständen bestehen. Die hierbei auftretende äussere Arbeit bestehe darin, dass die betreffende

1) M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik. Leipzig 1897.

2) G. Zeuner, Technische Thermodynamik. 2. Aufl. 1900, 1. S. 29 ff.

3) R. Clausius, Mechanische Wärmetheorie, 2. Aufl. 1. S. 366 ff. 1876.

(homogene) Substanz einen auf ihre Oberfläche senkrecht wirkenden Druck  $p$  überwindet und in jedem Augenblick sei dieser gleich dem der Substanz; bezeichnet  $v$  das Volumen der Masseneinheit der Substanz, so ist die äussere Arbeit gleich

$$p dv,$$

wo  $dv$  die Volumenvergrösserung bedeutet.

Alsdann gilt für einen unendlich kleinen Teil des Processes und zwar für die Masseneinheit der betrachteten homogenen Substanz nach dem ersten Hauptsatz die Gleichung:

$$(1) \quad q = du + p dv;$$

hierin bezeichnet  $q$  die der Substanz zugeführte bez. entzogene Wärme und  $du$  den Betrag der Aenderung ihrer inneren Energie  $u$ .

Es sei nun vorausgesetzt, dass die Substanz eine Zustandsgleichung besitzt, d. h. Druck, Volumen und Temperatur sollen zu einander in einer ganz bestimmten Beziehung sein, und zwar sei Druck  $p$  gegeben durch das Volumen  $v$  und die Temperatur  $t$ , etwa

$$p = f(v, t).$$

Die Scale, nach welcher die Temperatur gemessen wird, soll vorläufig beliebig sein. Da nun  $v$  und  $t$  die unabhängigen Variablen sein sollen, so lässt sich schreiben:

$$du = \frac{\partial u}{\partial v} dv + \frac{\partial u}{\partial t} dt,$$

und führt man dieses in Gleichung (1) ein, so ist

$$(2) \quad q = \left( \frac{\partial u}{\partial v} + p \right) dv + \frac{\partial u}{\partial t} dt.$$

Dieser Ausdruck für die Wärmemenge ist bekanntlich kein vollständiges Differential. Nach einem bei einer gewissen Kategorie von Differentialgleichungen üblichen Verfahren werde Gleichung (2) mit einer Function  $g$  von  $v$  und  $t$  derart multiplicirt, dass das so entstandene Product das vollständige Differential einer Function  $s$  wird. Es ist also

$$(3) \quad ds = g \left\{ \left( \frac{\partial u}{\partial v} + p \right) dv + \frac{\partial u}{\partial t} dt \right\}.$$

Da nach dem Gesagten dieser Ausdruck nunmehr ein vollständiges Differential ist, so muss

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right) = \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\partial s}{\partial t} \right)$$

oder

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ g \left( \frac{\partial u}{\partial v} + p \right) \right\} = \frac{\partial}{\partial v} \left\{ g \frac{\partial u}{\partial t} \right\}$$

sein. Wird die Differentiation ausgeführt, so erhält man:

$$(4) \quad \frac{\partial g}{\partial t} \left( \frac{\partial u}{\partial v} + p \right) - \frac{\partial g}{\partial v} \frac{\partial u}{\partial t} + g \frac{\partial p}{\partial t} = 0.$$

Diese Gleichung kann als eine partielle Differentialgleichung der Function  $g(v, t)$ , dem „integrirenden Factor“ des Ausdruckes (2) für den ersten Hauptsatz, aufgefasst werden. Indem Gleichung (4) durch  $g$  dividirt wird, kann sie geschrieben werden:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} + p \right) \frac{\partial \log g}{\partial t} - \frac{\partial u}{\partial t} \frac{\partial \log g}{\partial v} + \frac{\partial p}{\partial t} = 0.$$

Die Lösung dieser partiellen Differentialgleichung wird — wie aus der Theorie bekannt ist — bewerkstelligt durch die Lösung eines Systems von simultanen Gleichungen, welches in diesem Falle lautet:

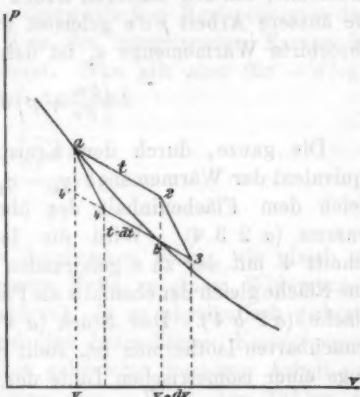
$$(5) \quad \frac{dt}{\frac{\partial u}{\partial v} + p} = \frac{dv}{-\frac{\partial u}{\partial t}} = -\frac{d \log g}{\frac{\partial p}{\partial t}}.$$

2. Folgende Untersuchung soll nun zeigen, welcher physikalische Sinn dem integrirenden Factor und dem letzten Gleichungssystem zuzuschreiben ist. Zu diesem Zwecke betrachten wir in der  $(p, v)$ -Ebene das Curvelement  $ab$ , das einen unendlich kleinen Teil der graphischen Darstellung der Zustandsgleichung einer beliebigen Substanz bildet. Mit derselben soll ein unendlich kleiner Carnot'scher Kreisprozess ausgeführt werden, der ihn aus dem Zustand  $a$  über den unendlich benachbarten  $b$  wieder in den ursprünglichen  $a$  zurückführt. (Bei der Betrachtung bedienen wir uns einer endothermischen Substanz, welche folgende Eigenschaften hat: Bei isothermischer Volumenvergrößerung nimmt die Substanz Wärme

von aussen auf, ebenso bei isometrischer Druckvergrößerung; bei adiabatischer Compression erleidet sie eine Erwärmung. Eine exothermische Substanz giebt in den ersten Fällen Wärme nach aussen ab und im dritten Falle kühlt sie sich ab. Das Schlussresultat, zu welchem wir gelangen, ist bei einer endo- wie exothermischen Substanz dasselbe; es soll nur in der Auseinandersetzung dieses weiter nicht ausgeführt werden.)

a) Die Substanz (vgl. Figur) werde auf isothermischem Wege und innerhalb der Volumenveränderung  $dv$  aus dem Zustand  $a$  ( $p, v, t$ ) in den Zustand 2 gebracht, indem sie in Verbindung mit einem sehr grossen Wärmereservoir von der constanten Temperatur  $t$  gesetzt wird, aus dem die Wärmemenge  $q_1$  der Substanz zugeführt wird.

b) Die Substanz werde hierauf mit einer für Wärme undurchdringlichen Hülle umgeben und adiabatisch solange verändert, bis in 3 die Isotherme  $t - dt$  erreicht wird.



c) Die weitere Veränderung der Substanz geschehe mit Benutzung eines Wärmereservoirs von der constanten Temperatur  $t - dt$  wiederum isothermisch, bis der Zustand  $b$  erreicht wird, der sich von  $a$  ( $p, v, t$ ) um die unendlich kleinen Beträge  $dp, dv, dt$  unterscheidet. Nunmehr erfolge die Veränderung von  $b$  bis 4 bei derselben Temperatur  $t - dt$ . Die längs des ganzen Weges 3 4 von der Substanz abgegebene Wärmemenge sei  $q_2$ .

d) Endlich erfolge von 4 bis  $a$  die Veränderung adiabatisch und zum Schluss hat die Substanz ihren ursprünglichen Zustand erreicht. Das Resultat des ausgeführten Kreisprocesses ist folgendes: die Wärmemenge  $q_1$  von der Temperatur  $t$  ist zum einen Teil  $q_2$  zur tieferen Temperatur  $t - dt$  übergegangen, zum anderen Teil  $q_1 - q_2$  in Arbeit verwandelt worden, welche durch das gezeichnete Viereck  $a 2 3 4$  repräsentirt wird.

Die Veränderungen längs der Isotherme (34) und Adiabate (4 a) unterscheiden sich von den vorigen um unendlich kleine Grössen höherer Ordnung; daher kann das den unendlich kleinen Carnot'schen Process darstellende Viereck als ein Parallelogramm angesehen werden.

3. Die während der isothermischen Veränderung (a 2) der Substanz zugeführte Wärme dient einerseits, um die innere Energie des Körpers in dem Betrage  $\frac{\partial u}{\partial v} dv$  zu vermehren, anderseits, um den äusseren Druck  $p$  zu überwinden, wodurch die äussere Arbeit  $p dv$  geleistet wird. Die von der Substanz absorbierte Wärmemenge  $q_1$  ist daher gleich

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} + p\right) dv.$$

Die ganze, durch den Kreisprocess gewonnene Arbeit, äquivalent der Wärmemenge  $(q_1 - q_2)$ , ist — wie wir wissen — gleich dem Flächeninhalt des oben gezeichneten Parallelogramms (a 2 3 4). Wird die Isotherme  $t - dt$  bis zum Schnitt 4' mit der zu  $v$  gehörenden Ordinate verlängert, so ist jene Fläche gleich der ebenfalls als Parallelogramm anzusehenden Fläche (a 2 b 4'). Das Stück (a 4'), welches zwischen zwei benachbarten Isothermen ist, stellt die Aenderung des Druckes längs einer isometrischen Linie dar, und da

$$dp = \frac{\partial p}{\partial v} dv + \frac{\partial p}{\partial t} dt,$$

so ist die Grundfläche (a 4') jenes Parallelogramms gleich

$$\frac{\partial p}{\partial t} dt,$$

und dessen Inhalt, der die Arbeit  $(q_1 - q_2)$  repräsentirt, ergiebt sich zu

$$\frac{\partial p}{\partial t} dt dv.$$

Der Quotient  $q_1 - q_2 / q_1$  liefert den Wirkungsgrad  $dL$  des unendlich kleinen Carnot'schen Processes und es ist:

$$dL = \frac{\frac{\partial p}{\partial t} dt}{\frac{\partial u}{\partial v} + p}.$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit den Gleichungen (5) für den integrierenden Factor  $g$ , so ergibt sich

$$(6) \quad dL = -d \ln g = \frac{\frac{\partial p}{\partial t} dt}{\frac{\partial u}{\partial v} + p};$$

in Worten: das negativ genommene logarithmische Differential des integrierenden Factors der durch den ersten Hauptsatz gelieferten Gleichung stellt sich als der Wirkungsgrad des ausgeführten unendlich kleinen Carnot'schen Kreisprocesses dar.

4. Der physikalische Sinn des integrierenden Factors ist hierdurch vollständig bestimmt. Nun gilt aber für  $-d \log g$  nach Gleichung (5) noch der Ausdruck

$$(7) \quad \frac{\frac{\partial p}{\partial t} dv}{-\frac{\partial u}{\partial t}};$$

aber die Benutzung dieses Ausdruckes führt, wie gleich gezeigt werden soll, in unserem Falle zu einem Widerspruch. Es müsste auch dieser Ausdruck, da er physikalisch gedeutet nunmehr den Wirkungsgrad des betrachteten Kreisprocesses darstellt, das Verhältnis der geleisteten äusseren Arbeit und der absorbirten Wärmemenge sein. Wird der Zähler des Ausdruckes (7) mit  $dt$  multiplicirt, so stellt er — wie im vorigen Fall — die gewonnene Arbeit dar; der Nenner wird dann aber

$$\frac{\partial u}{\partial t} dt$$

und dieses wäre, wie aus Gleichung (2) folgt, die der Substanz bei constantem Volumen zugeführte Wärme. Da aber während des Carnot'schen Processes eine derartige Wärme nicht zugeführt worden ist, so muss

$$\frac{\partial u}{\partial t} dt = 0$$

gesetzt werden. (Dieser Ausdruck bezieht sich nicht etwa auf einen Punkt des betrachteten Curvenstückes, sondern auf das ganze, den Carnot'schen Process repräsentirende Viereck.)



Bei der Formulirung des Ausdruckes für den Wirkungsgrad des betrachteten Processes gelangt man auf diese Weise zu einem Widerspruch. Dieser kann nur durch die Voraussetzung beseitigt werden, dass, wenn der integrirende Factor einen physikalischen Sinn haben soll, in der partiellen Differentialgleichung (4) von vornherein

$$\frac{\partial g}{\partial v} = 0$$

gesetzt werden muss. Man kann nicht sagen, dass  $g$  von vornherein von  $v$  überhaupt unabhängig ist. Im Gegenteil  $g$  ist eine Function nicht nur von  $t$ , sondern auch von  $v$ , und in mathematischer Hinsicht wird es im allgemeinen unendlich viele solcher Functionen  $g(t, v)$  geben, welche mit dem Ausdruck (2) für  $q$  multiplicirt, diesen zu einem totalen Differential der Function  $s$  machen; aber in physikalischer Hinsicht, infolge des ausgeführten Carnot'schen Processes, fällt in dem für  $g$  geltenden Ausdruck das Volumen  $v$  heraus. In Bezug auf den ausgeführten Process ist daher in Gleichung (4)

$$\frac{\partial g}{\partial v} = 0,$$

also  $g$  am Ende des Processes nur als eine Function der Temperatur  $t$  zu setzen; nur dann ist der Wirkungsgrad des Carnot'schen Processes (nämlich durch den Ausdruck (6)) bestimmt formulirbar.

5. Die Untersuchung ist hier durchgeführt unter der Voraussetzung, dass der Substanz die Wärmemenge  $q$  zugeführt wird. Wird der Substanz die Wärmemenge  $q$  entzogen, alsdann denken wir uns den Kreisprocess in umgekehrter Richtung ausgeführt; es wird dann dem wärmeren Behälter die Wärmemenge  $q' = -q_1$  zugeführt, wobei die Arbeit

$$- \frac{\partial p}{\partial t} dt dv$$

aufgewendet werden muss. Der Ausdruck für den Wirkungsgrad bleibt dadurch ungeändert.

6. Indess braucht der hier ausgeführte Carnot'sche Process nicht der einzige reversible Process zu sein. Bei einem solchen kommt es lediglich auf die Beschaffenheit des Anfangs- und Endzustandes an, nicht aber auf seinen sonstigen

Verlauf.<sup>1)</sup> Wir können uns zwischen  $a$  und  $b$  zwei Curvenstücke denken, von denen das eine dem Hinweg von  $a$  nach  $b$ , das andere dem Rückweg von  $b$  nach  $a$  entspricht; beide zusammen stellen einen unendlich kleinen Kreisprocess dar, von dem vorausgesetzt wird, dass er auch in umgekehrter Richtung durchlaufen werden kann. Auf jedem dieser Wege können wir uns mittels irgend welcher maschinellen Vorrichtungen — im Gegensatz zu dem Fall im Carnot'schen Process — die Wärmeaufnahme bez. Abgabe mit unendlich kleiner Temperaturänderung verbunden denken. Alsdann benutzen wir den bereits von Sadi Carnot erwiesenen Satz: Zwei maschinelle Vorrichtungen, die zwischen denselben Temperaturen (hier  $t$  und  $t - dt$ ) reversibel arbeiten, ergeben stets denselben Wirkungsgrad. Damit ist gleichzeitig gezeigt, dass der Wirkungsgrad eines jeden umkehrbaren Kreisprocesses numerisch gleich dem des Carnot'schen und dass in Bezug auf den ganzen Kreisprocess immer

$$\frac{\partial g}{\partial v} = 0$$

zu setzen ist; d. h.  $g$  ist nach Vollendung des Kreisprocesses von  $v$  unabhängig oder richtiger gesagt: in dem Ausdruck für  $g$  fällt am Schluss des reversiblen Kreisprocesses das Volumen  $v$  heraus.

7. Fassen wir das bis jetzt Gesagte zusammen: Wir haben einen unendlich kleinen reversiblen Vorgang, der verbunden ist mit dem Verbrauch der (positiven oder negativen) Wärmemenge

$$q = \left( \frac{\partial u}{\partial v} + p \right) dv + \frac{\partial u}{\partial t} dt.$$

Die Integrabilitätsbedingung dieser Gleichung führt im Falle der Reversibilität des Processes auf die Bestimmung des Wirkungsgrades eines unendlich kleinen Carnot'schen Kreisprocesses, und letzterer ist eine Function lediglich der Temperatur. Wir können auch sagen: Für die theoretische Betrachtung kann man sich den Körper aus dem Zustand  $a$  in

1) M. Planck, l. c. p. 78. § 114.

den unendlich benachbarten Zustand  $b$  und ebenso umgekehrt auf isothermischem und adiabatischem Wege gebracht denken.

8. Nun betrachten wir in der  $(p v)$ -Ebene zwischen den Isothermen  $t_0$  und  $t_1$  eine Reihe von stetig aufeinander folgenden unendlich kleinen reversiblen Processen und setzen voraus, dass in jedem Augenblick der äussere Druck gleich dem der Substanz ist. Dann gilt für jeden Teil des Processes die Gleichung

$$q = du + p dv,$$

und man denke sich bei jedem solchen Teile gleichzeitig das dazugehörige unendlich kleine, aus Isothermen und Adiabaten construirte Viereck. Die betreffende graphische Darstellung zeigt, in welcher Weise man sich den Process aus lauter Isothermen und Adiabaten ersetzt denken kann. Der gesamte Wirkungsgrad der betreffenden unendlich kleinen reversiblen Kreisprocesse ist gleich dem aller Carnot'schen Processe und nähert sich mit wachsender Anzahl der betrachteten Elemente dem Ausdruck

$$L = \int_{t_0}^t \frac{\frac{\partial p}{\partial t}}{\frac{\partial u}{\partial v} + p} dt.$$

Wird die Bestimmung getroffen, dass für  $t = t_0$  der integrierende Factor  $g = g_0$  sein soll, so ergibt sich (6)

$$(8) \quad L = - \ln \frac{g}{g_0} = \int_{t_0}^t \frac{\frac{\partial p}{\partial t}}{\frac{\partial u}{\partial v} + p} dt.$$

Die Function  $g$  ist auf diese Weise vollständig bestimmt. Nunmehr soll die Temperaturscala so gewählt werden, dass der reciproke Wert der Function  $g$  gleich der absoluten Temperatur  $\vartheta$  selbst ist, und zwar wird der reciproke Wert genommen, weil im entgegengesetzten Falle  $\vartheta$  negativ sein würde. Der Wirkungsgrad des Carnot'schen Processes wird auch als die Carnot'sche Function bezeichnet, und letztere ist eben gleich dem reciproken Wert der absoluten Temperatur.

Es ist also in (8)

$$\frac{1}{g} = \vartheta \quad \text{und} \quad \frac{1}{g_0} = \vartheta_0$$

zu setzen, und es wird

$$(9) \quad \ln \frac{\vartheta}{\vartheta_0} = \int_{t_0}^t \frac{\frac{\partial p}{\partial t}}{\frac{\partial u}{\partial v} + p} dt.$$

Hierbei sind  $t_0$  und  $\vartheta_0$  gewisse Anfangswerte der willkürlichen bez. absoluten Temperaturscale.

Die durch die Relation (9) erhaltene Definition der absoluten Temperatur ist dieselbe, wie sie Hr. Planck auf p. 119 der „Vorlesungen über Thermodynamik“ giebt. Während aber dort diese Definition bereits aus dem fertigen Ausdruck für den zweiten Hauptsatz entwickelt ist, soll sie hier zur mathematischen Formulirung dieses Principes erst führen.

9. Wenn nunmehr in der Gleichung (3)

$$g = \frac{1}{\vartheta}$$

gesetzt wird, so ist

$$ds = \frac{q}{\vartheta}$$

das vollständige Differential einer Function  $s$ , die nach Clausius als die Entropie, nach Zeuner als das Wärmegewicht bezeichnet wird.

Diese Beziehung gilt für jedes Element der Veränderung sodass für das betrachtete Curvenstück zwischen dem Anfangszustande (1) und dem Endzustande (2) durch Summation folgt:

$$s = \int_1^2 \frac{q}{\vartheta};$$

hierbei ist  $\vartheta$  durch die Gleichung (9) bestimmt, und der Wert des Integrals hängt nur von dem Endzustand (2) und Anfangszustand (1) ab, nicht aber von dem Weg des Ueberganges von 1 zu 2. Wird dann die Substanz auf einem anderen, aber immer im vorigen Sinne umkehrbaren Wege aus dem

Endzustande (2) in den Anfangszustand (1) wieder gebracht, so ist für diesen Weg

$$s' = \int_2^1 \frac{q}{\vartheta} = - \int_1^2 \frac{q}{\vartheta} = -s,$$

oder für beide Wege zusammen erhalten wir den Clausius'schen Ausdruck

$$\int \frac{q}{\vartheta} = 0,$$

wo das Integral über den geschlossenen Weg zu erstrecken ist.

10. Als Endergebnis vorliegender Untersuchung ergibt sich: Der integrierende Factor, welcher die Integration der durch den ersten Hauptsatz gegebenen Gleichung ermöglicht, führt auf die Bestimmung des Wirkungsgrades eines unendlich kleinen Carnot'schen Kreisprocesses. Die absolute Temperatur wird durch den Wirkungsgrad einer Reihe unendlich kleiner reversibler Kreisprocesse bestimmt. Alsdann ist gleichzeitig die Existenz der Entropiefunktion nachgewiesen.

Charlottenburg, November 1901.

(Eingegangen 25. November 1901.)

## 7. Ladungsströme bei Wechselstrom; von H. Andriessen.

### 1. Ladungsströme bei niedriger Wechszahl und grosser Capacität und bei hoher Wechszahl und kleiner Capacität.

Es ist in der Elektrotechnik nicht unbekannt, dass die Ladungsströme von Capacitäten sehr gross werden können. Dieses habe ich z. B. bei folgendem Versuch<sup>1)</sup> gezeigt, den ich hier etwas ausführlicher behandle.

An einem Transformator von 7000 Volt (Sec.) (vgl. Fig. 1) waren zwei gut isolirte Adern eines Kabels (*K*), die eine durch eine Glühlampe (*Gl*), die andere direct angeschaltet. Zur Speisung des Transformators diente ein Wechselstrom der

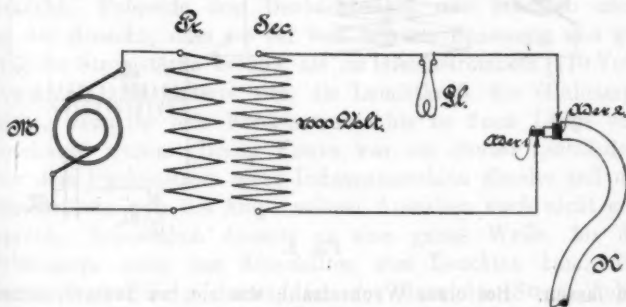


Fig. 1.

Periodenzahl  $p = 60$ . Die sechzehnkerzige Glühlampe brannte, von dem Ladungsstrome des Kabels gespeist. Da die verwendete Glühlampe 0,5 Amp. braucht, so war dieses ungefähr die Stromstärke des Ladungsstromes. Gegen dieselbe konnte der Isolationsstrom vernachlässigt werden, weil die Isolation der Adern über 1000 Megohm betrug. Aus der Capacität  $C$  der Adern, die nach einer Messung mit Gleichstrom 0,184 Mikrof. betrug, der Spannung  $E_f$  und der Periodenzahl  $p$  ergibt sich aus der Gleichung  $E_f = J_f / 2 \pi p C$  für die effective Stromstärke

$$J_f = 0,49 \text{ Amp.}$$

1) H. Andriessen, Elektrotechn. Anzeiger p. 323. 1898.

Die Uebereinstimmung des Wertes der Berechnung mit dem der Schätzung der Stromstärke aus der Leuchtkraft der Glühlampe ist zufällig eine bessere, als hätte erwartet werden können. Das Kabel war 800 m lang.

Es ist den Elektrotechnikern nicht unbekannt, dass die Kabelnetze grosser Wechselstromcentralen Ladungsströme von mehr als 50 Amp. beanspruchen. Diese Netze haben aber auch über 30 Mikrof. Capacität.

Bei hohen Wechselzahlen genügen sehr kleine Condensatoren, um verhältnismässig grosse Ladungsströme passiren

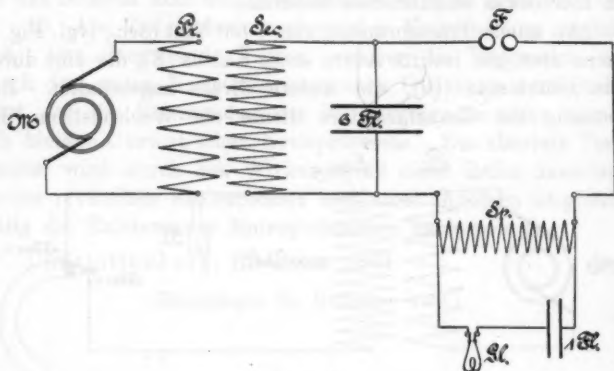


Fig. 2.

zu lassen. Bei einer Wechselzahl, wie sie bei Teslaversuchen üblich ist, kann man z. B. durch eine einzige Leydener Flasche (von 30 cm Höhe) eine sechzehnkerzige Glühlampe zum Brennen bringen. Dieses beweist der folgende Versuch: Zur Erzeugung der Hochfrequenzströme wurde eine der bekannten Schaltungen mit Leydener Flaschen und Funkenstrecke verwendet. Eine Wechselstrommaschine ( $M$  der Fig. 2) ist auf die primäre Spule ( $Pr$ ) eines grossen Funkeninductors (40 cm Funkenlänge), welcher als Transformator verwendet wird, geschaltet. Der secundäre Kreis ( $Sec$ ) ist durch sechs Leydener Flaschen ( $6 Fl$ ) geschlossen, ferner durch eine Funkenstrecke ( $F$ ), welche mit einer Spule ( $Sp$ ) aus 40 Windungen Kupferdrahtes von 1 mm Durchmesser hintereinander geschaltet ist. Von dieser Spule wird der Hochfrequenzstrom für die Glühlampe und die



Leydener Flasche (1 Fl) abgenommen. Es war die Frequenz (nach einer stroboskopischen Methode gemessen) gleich ungefähr 10000 in der Secunde. In dieser Schaltung brennt die Glühlampe fast weissglühend von dem Ladungsstrom, der die Leydener Flasche passirt hat.

## 2. Glühlampen bei Hochfrequenz.

Wegen der hohen Wechselzahl kommt die Glühlampe in der Schaltung, welche im vorigen Abschnitt beschrieben ist, allerdings ganz anders zum Leuchten, als bei ihrer normalen Verwendung. Sie brennt bei normalem Wattverbrauch mit höherer Spannung und geringerer Stromstärke. Es ist zunächst selbstverständlich, dass die Glühlampe für dieselbe Erwärmung des Fadens unter allen Umständen die gleiche Wattzahl braucht. Folgende drei Beobachtungen nun brachten mich zu der Ansicht, dass sie bei weit höherer Spannung und geringerer Stromstärke brenne, als im Gleichstromnetz (110 Volt, 0,4 Amp.). Es änderte sich die Leuchtkraft der Glühlampe nicht, wenn ihr eine Funkenstrecke bis zu 2 mm Länge vorgeschaltet wurde. Dieser Funke war ein dünner Lichtfaden, der dem Funkenstrom einer Influenzmaschine ähnelte und der Stromstärke von 0,4 Amp. seinem Aussehen nach nicht entsprach. Schliesslich dauerte es eine ganze Weile, bis die Glühlampe nach dem Einschalten zum Leuchten kam. Die letzte Beobachtung deutete ich so, dass der Strom hoher Wechselzahl nur durch die Oberfläche des Fadens gehe und denselben erst zur Glut bringe, nachdem von dort aus der ganze Querschnitt erwärmt sei. Es scheint mir, als ob diese Anschauung durch folgende Beobachtung bestätigt werde: Glühlampen, deren Fäden vor dem Eintritt in die Fassung einander sehr nahe kommen, brannten entweder unregelmässig oder gar nicht. Es sprang vielmehr an der Stelle, an der die Fäden sich nahe kommen, ein Funkenstrom über und die Birne leuchtete gleichzeitig nach Art der Geissler'schen Röhren. Natürlich vermag auch die Leydener Flasche bei einer Frequenz von 10000 (halben) Perioden in der Secunde unter den Verhältnissen des Versuches nicht einen Ladestrom von 0,5 Amp. zu führen; denn berechnet man nach der Glei-

chung (p. 369) die Spannung mit diesen Werten, so ergibt sich ungefähr 150 000 Volt, während höchstens  $\frac{1}{10}$  dieser Spannung vorhanden sein konnte.

Da Versuche, die Spannung an der Glühlampe zu messen, misslingen, wahrscheinlich, weil die Capacität des verwendeten elektrostatischen Voltmeters zu gross war und die Periodenzahl der Oscillationen verringerte, so begnügte ich mich mit einer qualitativen Bestimmung der Spannung. Der Glühlampe wurde eine Geissler'sche Röhre parallel geschaltet, welche bei 3000 Volt kaum merkbar leuchtet, wie durch andere Messungen festgestellt war. Dieselbe leuchtete in der Schaltung gleichzeitig mit der Glühlampe ziemlich stark. Ferner wurde der Glühlampe eine Funkenstrecke zwischen zwei Kugeln von 1 cm Radius parallel geschaltet. Die Funkenstrecke versagte selbst dann nicht, wenn sie auf 1,9 mm Länge gestellt war; dabei brannte die Glühlampe derselben parallel. Erst bei 2 mm Abstand der Kugeln setzte der Funke bisweilen aus, wodurch ein Flackern der Glühlampe bewirkt wurde, indem sie bei paralleler Funkenstrecke schwächeren Strom bekommt, niedrigere Spannung hat, und deshalb etwas dunkler brennt. Der Funkenlänge von 1,9 mm entspricht ungefähr eine Spannung von 8000 Volt. Da die Glühlampe 44 Watt braucht, so war die Stromstärke derselben ungefähr 0,005 Amp. Der Wert giebt höchstens die Grössenordnung der Stromstärke an, indem er aus der nicht genau bekannten Spannung hergeleitet ist. Bei dem Versuch der Fig. 2 hat die Leydener Flasche also nur einen Ladungstrom passiren lassen müssen, welcher ungefähr  $\frac{1}{100}$  des Stromes beträgt, den die Glühlampe bei Gleichstrom braucht. Es würde eine ganze Reihe von Leydener Flaschen erforderlich sein, wenn nicht die Glühlampe das beschriebene abnormale Verhalten zeigte.

Man kann übrigens die Leydener Flasche, welche der Glühlampe vorgeschaltet war, kurz schliessen oder entfernen, ohne ein anderes Resultat in Bezug auf die Art des Stromdurchganges durch die Lampe zu erhalten. Die Glühlampe brennt auch in diesem Falle mit höherer als normaler Spannung. Ferner zeigt sich dieselbe Art des Brennens, wenn eine Glühlampe (für diesen Versuch eignen sich wegen elektrostatischer Nebenerscheinungen nur solche mit besonders starkem

Faden, wie hundertkerzige Lampen) direct in den Hochfrequenzstrom, also vor die Funkenstrecke ( $F$  der Fig. 2) geschaltet ist.

Die Schaltung des Versuches (der Fig. 2) ist bis auf die der Glühlampe vorgeschaltete Leydener Flasche übereinstimmend mit der bei dem bekannten Tesla'schen Impedanzversuch verwendeten Schaltung. Dort sind nur die Glühlampen anstatt der Spule ( $Sp$ ) einem dicken Kupferbügel ( $B$  Fig. 3) parallel geschaltet. Der Versuch bestätigte die Vermutung, dass auch hier einer der Glühlampen eine Leydener Flasche vorgeschaltet werden darf, ohne sie zum Verlöschen zu bringen. In Bezug auf die Spannung und Stromstärke

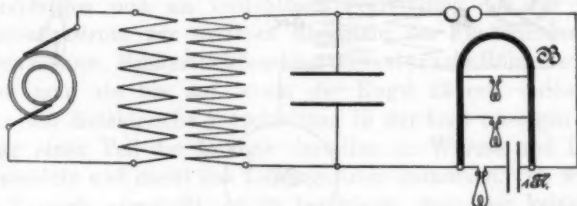


Fig. 3.

gilt hier dasselbe, wie bei den vorigen Versuchen, ganz gleich, ob eine Leydener Flasche vorgeschaltet ist, oder nicht. Man sieht bisweilen Impedanzbügel, bei welchen eine Geissler'sche Röhre ganz unten Strom abnimmt. Etwas höher ist eine 200 voltige Lampe, noch etwas höher eine 110 voltige Lampe angebracht. Dabei muss die 200 voltige Lampe der Geissler'schen Röhre viel näher gebracht werden, als dem Verhältnis der sonst erforderlichen Spannungen entspricht. Während nämlich die Glühlampen vielmal höhere Spannung bei Hochfrequenz brauchen, als bei niedriger Wechselzahl, dürften Geissler'sche Röhren bei hoher Frequenz sogar leichter ansprechen und geringere Spannung beanspruchen.

### 3. Ladungsströme bei sehr hohen Spannungen.

Schwache Ladungsströme kann man noch sichtbar machen durch Geissler'sche Röhren und Teslalampen. Es ist ja bekannt, dass solche Röhren auch leuchten, wenn sie einpolig

an grosse Funkeninductoren geschaltet werden oder nur in der Nähe der Klemmen derselben sich befinden. Begünstigt wird dieses bei der Speisung des Funkeninductors mit intermittirendem Gleichstrom dadurch, dass die Frequenz eine ziemlich hohe ist, wie z. B. aus einer Arbeit von Klingelfuss<sup>1)</sup> hervorgeht. Aber auch bei Wechselstrom und niedriger Frequenz bringt man einpolig angeschlossene Röhren in der gleichen Weise zum Leuchten. Der Versuch ist nicht neu und gelingt bei grossen Funkeninductoren<sup>2)</sup> leicht in der folgen-

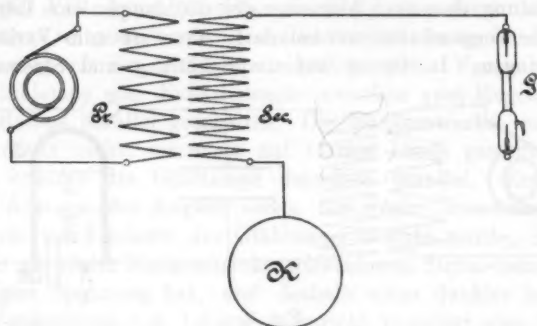


Fig. 4.

den Anordnung (Fig. 4): Der Funkeninductor, als Transformator benutzt, wird primär (*Pr*) mit 10 Amp. Wechselstrom von 50 Perioden beschickt. Secundär lege ich an die eine Klemme eine Metallkugel (*K*) von 30 cm Durchmesser, an die andere Klemme die Geissler'schen Röhren (*G*) oder Teslalampen. Die Capacität der Oberfläche der Röhren oder der zweiten nicht angeschlossenen Elektrode gegen die Kugel genügt wegen der hohen Spannung trotz der geringen Wechselzahl, die Röhren zum intensiven Leuchten zu bringen. Geschlossen ist der Ladungsstrom, welcher sich in dem Leuchten der Röhren zeigt und vom Inductor aus die Röhre und die Kugel passiert, durch den Verschiebungsstrom in der Luftstrecke zwischen der Röhre und der Kugel. An etwa vorhandenen Spitzen

1) F. Klingelfuss, Ann. d. Phys. 5. p. 845. 1901.

2) Der Funkeninductor für 40 cm Schlagweite war von der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft.

kann der Verschiebungsstrom so dicht werden, dass dort die Luft zum Leuchten kommt. Hierbei ist der Verschiebungsstrom teilweise ersetzt durch andere Formen des Stromdurchganges, die man unter den Namen Büschellicht und Glimmlicht kennt. Meiner Ansicht nach wenigstens sind das Büschellicht und das Glimmlicht funkenartige Vorgänge, welche sich gegen den freien Raum verästeln und dort in den Verschiebungsstrom die Elektrizität weiter leiten. Gut isolirte Conductoren, welche man der Kugel oder der Geissler'schen Röhre nähert, erhalten auch Ladungen durch den Verschiebungsstrom. Nähert man sie genügend (bis auf 2 cm), so steigert sich der Ladungsstrom bis zu Funken, die nach ihnen überspringen und als unsichtbare Fortsetzung nur den Verschiebungsstrom zur anderen Elektrode des Funkeninductors haben können. Schliesslich leuchten Geissler'sche Röhren schon, wenn man sie bis auf 30 cm der Kugel nähert, indem sie dann die dielektrische Verschiebung in der Luft anzeigen und sogar einen Teil der Energie derselben in Wärme und Licht verwandeln und damit den Ladungsstrom ausnutzen. Es wurde ein Versuch angestellt um zu bestätigen, dass hier keine Induction vorliegt. Zwei Drähte wurden vom Inductor aus parallel im Abstand von 40 cm isolirt weggeleitet. Gut isolirte Geissler'sche Röhren leuchteten ebenso gut, wenn sie senkrecht zu der von den Drähten bestimmten Ebene aufgestellt waren, als wenn sie dieser Ebene parallel angeordnet waren.

Die Ladungsströme spielen eine Hauptrolle bei den Gefahren beim Berühren elektrischer Anlagen, weshalb im letzten Abschnitt einige Versuche über diesen Gegenstand beschrieben werden sollen.

#### 4. Haben Spannung und Wechselzahl einen Einfluss auf die Gefahr beim Berühren von Wechselstromleitungen?

Meine Ansicht ging schon lange dahin, dass auf die Gefahren beim Berühren von Leitungen nur die dadurch eingeleitete Stromstärke Einfluss hat. Ehe ich im Folgenden die Versuche beschreibe, die meine Auffassung bestätigen sollen, will ich zuerst etwas auf die Ursache der Gefahren eingehen.

Bei grösseren Maschinen und Funkeninductoren ist vor

allem das Kurzschliessen durch den Körper gefährlich. Das Berühren eines Poles ist, gute Isolationen vorausgesetzt, nur dann gefährlich, wenn die Stromquellen mit Leitungen in Verbindung sind, welche gegen Erde grosse Capacität haben; denn dann werden die Ladungsströme in den Körper geleitet, welche, wie p. 370 behandelt ist, ausserordentlich stark werden können. Hochspannungsleitungen zu berühren ist nur da gefährlich, wo die Bedingungen zu starken Strömen vorhanden sind. Bei sehr kleinen Capacitäten können nur schwache Ladungsströme zu stande kommen. Zum Beispiel passiert zwischen den Klemmen eines Transformators, an den nichts angeschaltet ist, nur ein schwacher Ladungsstrom (vergleiche die Demonstration desselben auf p. 374). Derselbe wächst auch nicht übermässig, wenn man die Oberfläche einer der Klemmen durch Verbindung mit dem menschlichen Körper vergrössert. Damit nicht eine Erdverbindung des Körpers die Capacität vermehrt, muss man einen guten Isolirschmel benutzen. Auf einen Isolirschmel gebräuchlicher Form mit vier Porzellanfüssen stellte ich noch vier polirte Hartgummifüsse, wie sie als Galvanometeruntersätze gebräuchlich sind und legte auf dieselben eine dicke Glasplatte. Auf der Glasplatte stehend konnte ich die eine Klemme eines Transformators von 3000 Volt berühren. Der Transformator hatte eine Leistungsfähigkeit von 2,5 Kilowatt und war primär von einer fünfpferdigen Wechselstrommaschine gespeist. Obwohl die Periodenzahl nur 50 in der Secunde war, hatte ich nicht einmal eine Empfindung von der Spannung des Körpers von 3000 Volt gegen die andere Klemme. Nur im Augenblick des Anfassens ist der Funke fühlbar, der den Ladungsstrom in den Körper einführt. Um die Stromstärke des Ladungsstromes zu steigern, wurde jetzt mit Hilfe von Plattencondensatoren die Capacität des Körpers gegen die andere Transformator-klemme vergrössert.

Für diese und für elektrostatische Versuche hatte ich mir ein Stativ mit wohl isolirten Kohlrausch'schen Plattencondensatoren anfertigen lassen. Bei demselben sind auf einer hölzernen Grundplatte zwei Holzleisten *a* (Fig. 5) aufgebracht, die vier Glasschienen *b*, zwei niedrigere innere und zwei höhere äussere tragen. Die äusseren Glasplatten dienen als Führung, die inneren als Träger für die Schlitten aus Hartgummi, welche

auf 70 cm hohen, wohl polirten Hartgummisäulen die Condensatorplatten tragen.

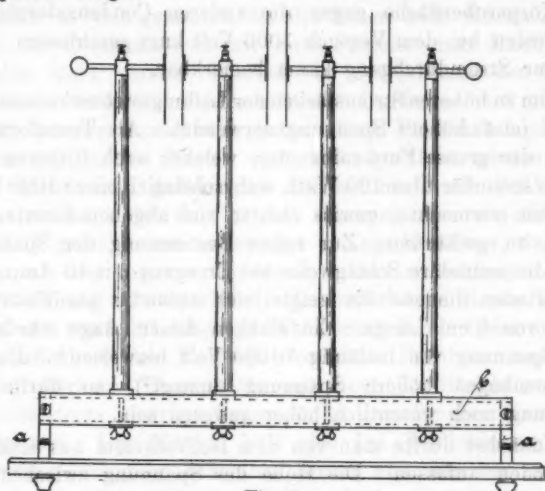


Fig. 5.

Der 3000-Volttransformator wurde mit 220 Volt einer Wechselstrommaschine gespeist. Es wurde derselbe hierauf an die äusseren Klemmen der beiden äusseren Condensatoren, die eben beschrieben wurden, verbunden. Das Schema der Schaltung ist in der Fig. 6 wiedergegeben.

Der Abstand der Condensatorplatten war bei allen drei Condensatoren 0,8 cm. Jeder Condensator hatte dann 1000 Volt Spannung. Auf dem Isolirschmel standend schloss ich dann einen beliebigen der drei Condensatoren mit zwei Fingern einer Hand kurz. Nach dem Kurzschliessen war die Spannung an den zwei übrig bleibenden Condensatoren zusammen 3000 Volt. Der Ladungsstrom der beiden

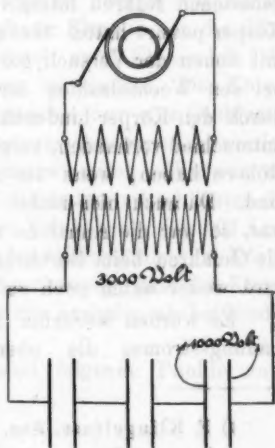


Fig. 6.



hintereinander geschalteten Condensatoren floss dann durch den Körper. Vergrössert war derselbe noch wegen der Capacität der Körperoberfläche gegen die anderen Condensatorplatten. Es wurden bei dem Versuch 1000 Volt kurz geschlossen, doch war der Stromdurchgang kaum bemerkbar.

Um zu höheren Stromstärken der Ladungsströme zu kommen, wurde jetzt höhere Spannung verwendet. Als Transformator diente der grosse Funkeninductor, welcher nach früheren Versuchen secundär über 100 Watt, wahrscheinlich bis zu 1000 Watt zu geben vermochte, gewiss also so viel abgeben konnte, das Leben zu gefährden. Zur rohen Bestimmung der Spannung sollte die secundäre Schlagweite bei Erregung mit 10 Amp. und 50 Perioden dienen. Es zeigte sich secundär ein Flammenbogen von 6 cm Länge. Ein Funken dieser Länge würde auf eine Spannung von beiläufig 70000 Volt hinweisen<sup>1)</sup>. Da der Flammenbogen höhere Spannung anzeigt<sup>2)</sup>, so dürfte die Spannung noch wesentlich höher gewesen sein.

Zunächst durfte man von dem Isolirschmel aus eine der Elektroden anfassen. Die Höhe der Spannung zwischen den Klemmen des Funkeninductors liess sich dann mit Geissler'schen Röhren demonstrieren. Trotzdem die Periodenzahl nur 50 für die Secunde war, leuchteten die in der anderen Hand gehaltenen Röhren intensiv von dem Ladungsstrom, der den Körper passirt hatte. Geissler'sche Röhren und Teslalampen, mit denen der Versuch gerade so gelingt, leuchten also schon bei den Wechselzahlen der elektrotechnischen Praxis einpolig durch den Körper hindurch. Auch war nur ein geringer Lichtunterschied vorhanden, verglichen mit der Leuchtkraft, die diese Röhren haben, wenn sie am Teslatransformator angeschaltet sind. Da auch hier nichts von dem Stromdurchgang zu spüren war, so war die Annahme naheliegend, dass die Frequenz auf die Gefahren beim Berühren ohne Einfluss sei. Darüber aber wird weiter unten noch zu sprechen sein.

Es wurden weiterhin zur Erhöhung der Stromstärke des Ladungsstromes die oben beschriebenen Hochspannungs-

1) F. Klingelfuss, Ann. d. Phys. 5. p. 853. 1901.

2) l. c. p. 857.

condensatoren eingeschaltet. Die Platten derselben waren zuerst in grossem Abstand voneinander aufgestellt und wurden einander so weit genähert, bis der Strom beim Kurzschliessen eines der Condensatoren mit zwei Fingern einer Hand unangenehm stark wurde. Hierbei war der Abstand der Platten des einen äusseren und des mittleren Condensators 8 cm. Der zweite äussere Condensator hatte 0,8 cm Plattenabstand. Viel weiter durften die Platten auch nicht genähert werden, wenn man nicht einen gefährlichen Kurzschluss durch Funken riskieren wollte. Bei dem letzten Versuch war die Streuung ziemlich gross, indem es weniger unangenehm war, den mittleren, als den äusseren Condensator kurz zu schliessen. Nach der Gleichung (p. 369) wird die Stromstärke bei diesem Versuch nicht weit von 0,001 Amp. geblieben sein, ein Wert, der auch der Beschaffenheit des Funkens vor dem Berühren entsprach. Einen stärkeren Strom hält man auch bei Gleichstrom oder Wechselstrom niedriger Spannung in zwei Fingern einer Hand nicht aus. Der Körper hält also bei Wechselstrom hoher Spannung ungefähr denselben Strom aus, als bei niedriger.

Schliesslich prüfte ich noch nach einer Schaltung, die von der von Wiedemann in seiner Elektrizität<sup>1)</sup> gegebenen nicht wesentlich abweicht, welche Stromstärke der Körper bei hoher Frequenz aushält. Die Schaltung stimmt überein mit der der Fig. 2, wenn man anstatt der Leydener Flasche vor die Glühlampe zwei Becher mit Kupfervitriol zum Eintauchen der Hände und Einschalten des Körpers verwendete. Der Körper hielt den Strom gut aus. Doch brauchte nur eine Glühlampe mit 1 Amp. Strombedarf (bei Gleichstrom) genommen zu werden, um die Grenze des Zulässigen zu überschreiten. Wie nun aus den Herleitungen auf p. 371 und folgenden zu schliessen ist, übersteigt die Stromstärke bei diesen Versuchen nicht 0,01 Amp. Dieselbe ist also nicht grösser, als bei Gleichstrom vom Körper ausgehalten wird. Damit ist der Anschauung, dass der Körper bei Hochfrequenz grössere Stromstärken aushalte, als bei Niederfrequenz, die Grundlage entzogen.

Als Ergebnisse der Arbeit sind folgende Punkte anzuführen:

1) G. Wiedemann, Elektrizität 4. p. 280—281. 1898.

Bei Hochfrequenz genügt eine Leydener Flasche, den Strom für eine 16-kerzige Glühlampe zu führen.

Glühlampen brennen bei Hochfrequenz mit höherer Spannung und niedrigerer Stromstärke, als bei Gleichstrom.

Auch bei niedriger Frequenz kann man Geissler'sche Röhren ohne Schädigung des Körpers durch denselben hindurch zum Brennen bringen.

Der menschliche Körper verträgt bei hoher Frequenz keine grössere Stromstärke als bei niedriger Frequenz.

Köthen, 18. November 1901.

(Eingegangen 20. November 1901.)

8. *Von der astigmatischen Strahlenbrechung  
in einer Vollkugel bei schiefer Incidenz und von  
den adjungirten Fixpunkten;  
von Ludwig Matthiessen.*

In einer lesenswerten Abhandlung von Reusch in Tübingen vom Jahre 1867<sup>1)</sup> hat derselbe die Abscissengleichungen conjugirter Punkte bei schiefer Incidenz der Strahlen in eine sphärische Fläche entwickelt und gezeigt, dass, wenn ein unendlich dünnes homocentrisches Strahlenbündel schief auf diese krumme Fläche trifft, das Lichtbündel im allgemeinen nicht mehr homocentrisch gebrochen werde, sondern, wenn dasselbe vor der Brechung etwa eine conische Gestalt habe, durch die Brechung die sogenannte *tetraëdrische oder prismatoidische Modification* erleide, d. h., dass die Strahlen in der Nähe des Bildes einen tetraëdrischen Raum (Brennraum) erfüllen, begrenzt durch zwei gegen den Hauptstrahl des Bündels geneigte, sich im Raume kreuzende geradlinige Einschnürungen, welche sämtliche Strahlen passiren, also zwei Maxima der Helligkeit geben und Brennlilien des leuchtenden Punktes genannt werden. Reusch zeigte dabei, dass die *erste Brennlilie*  $B_1$  gebildet wird durch die Strahlenfächer des Lichtbündels parallel zur Einfallsebene, die *zweite Brennlilie*  $B_2$  durch die Strahlenfächer senkrecht zur Einfallsebene. Er hat das Verdienst, die Haupt- oder Axenstrahlen des einfallenden wie des gebrochenen Strahlenbündels als Abscissenaxen eingeführt zu haben, wobei der Einfallspunkt als Anfangspunkt gewählt ist. In diesem Falle nämlich nehmen die beiden Gleichungen die Normalform an; Reusch findet folgende Gleichungen, deren Ableitung nach verschiedenen Autoren in meinen Beiträgen zur Dioptrik zu finden ist.<sup>2)</sup>

1) Ed. Reusch, Pogg. Ann. 130. p. 497. 1867. Auch Universitätsprogramm von Tübingen 1857.

2) L. Matthiessen, Berlin u. Eversbusch's Zeitschr. f. vergleich. Augenheilkunde 6. Dritte Folge. p. 115. § 37. 1889.

$$(1) \quad \frac{-r \sin e_1}{\sin(e_2 - e_1)} \cdot \frac{1}{x_0} + \frac{r \sin e_2}{\sin(e_2 - e_1)} \cdot \frac{1}{x_2} = \frac{f_2}{x_0} + \frac{\varphi_2}{x_2} = 1,$$

$$(2) \quad \frac{-r \sin e_1}{\sin(e_2 - e_1)} \cdot \frac{\cos e_2^2}{x_0} + \frac{r \sin e_2}{\sin(e_2 - e_1)} \cdot \frac{\cos e_1^2}{x_1} = \frac{f_1}{x_0} + \frac{\varphi_1}{x_1} = 1.$$

Wir wollen zunächst noch die beiden Abscissengleichungen für den Durchgang durch eine Vollkugel ableiten. Die Berechnung der Formeln für den ersten Bildpunkt  $B_1$  und den zweiten  $B_2$  stützt sich auf die zweimalige Anwendung der beiden Reusch'schen Formeln. Der Bildpunkt  $B_1$  ergibt sich aus dem Verlaufe der Strahlenfächer erster Art im Hauptschnitte; der Punkt  $B_2$  aus demjenigen der Strahlenfächer zweiter Art im Nebennormalschnitt. Setzt man in (2)

$$\frac{-r \sin e_1}{\sin(e_2 - e_1)} \cos e_2^2 = \frac{-r \cos e_2}{\frac{\partial e_2}{\partial e_1} - 1} = f_1,$$

$$\frac{r \sin e_2}{\sin(e_2 - e_1)} \cos e_1^2 = \frac{r \cos e_1 \frac{\partial e_2}{\partial e_1}}{\frac{\partial e_2}{\partial e_1} - 1} = \varphi_1,$$

so kann man kürzer schreiben

$$\frac{f_1}{\eta_0} + \frac{\varphi_1}{\eta_1} = 1.$$

Für die Hinterfläche ist analog

$$\frac{-\varphi_1}{\eta_3} + \frac{-f_1}{\eta_4} = 1.$$

Dabei ist zu substituieren

$$\eta_3 = \eta_1 - 2r \cos e_1,$$

indem man die Objectabszisse  $\eta_0$  vom Eintrittspunkte, die Bildabszisse  $\eta_4$  vom Austrittspunkte abrechnet. Daraus folgt

$$\frac{-\eta_4}{\eta_4 + f_1} = \frac{\eta_0}{\eta_0 - f_1} - \frac{2r \cos e_1}{\varphi_1}.$$

Um nun eine möglichst einfache Abscissengleichung zu erhalten, sucht man zwei symmetrisch auf den inneren Strahlen gelegene conjugirte Punkte und wählt sie als Cardinalpunkte.

Man setze demgemäss  $\eta_4 = -\eta_0$ ; die Gleichung verwandelt sich dadurch in

$$\frac{\eta_0}{\eta_0 - f_1} = \frac{r \cos \theta_1}{\varphi_1},$$

und wenn man für  $f_1$  und  $\varphi_1$  ihre Werte einsetzt, so findet man

$$(3) \quad \eta_0 = r \cos \epsilon_2.$$

Die beiden Cardinalpunkte werden also gefunden, indem man vom Centrum  $C$  (Fig. 1) Senkrechte auf die Strahlen fällt.

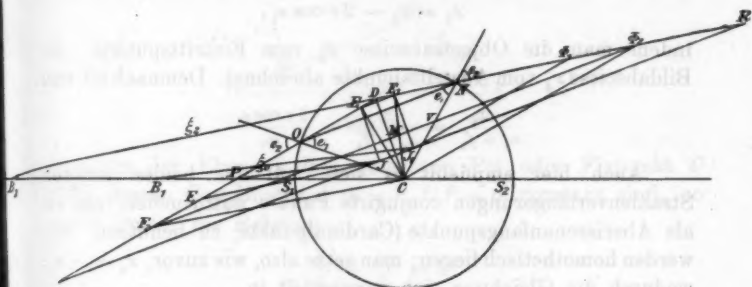


Fig. 1.

also  $E$  und  $E_1$ . Das Koordinatensystem ist bipolar; die Anfangspunkte sind von L. Hermann<sup>1)</sup> auf die Theorie der schiefen Incidenz in Linsen angewandt und von ihm *Seitenpunkte* genannt. Setzt man nun

$$\eta_0 = r \cos e_2 + \xi_0, \quad \eta_4 = -r \cos e_2 + \xi_1$$

in die vorige Gleichung ein und ordnet sie, so erhält man die Normalgleichung für die conjugirten Punkte  $P$  und  $B_1$ , nämlich

$$(4) \quad -\frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{\xi_1} = \frac{2 \sin(e_2 - e_1)}{r \sin e_2 \cos e_2 \cos e_1} = \frac{1}{\varphi_1'}$$

Was nun weiter die Strahlenfächer zweiter Art anbetrifft, so setze man in (1)

$$\frac{-r \sin e_1}{\sin(e_2 - e_1)} = \frac{-r}{\cos e_1 \left( \frac{\partial e_2}{\partial e_1} - 1 \right)} = f_2,$$

$$\frac{r \sin e_2}{\sin(e_2 - e_1)} = \frac{r \frac{\partial e_2}{\partial e_1}}{\cos e_1 \left( \frac{\partial e_2}{\partial e_1} - 1 \right)} = \varphi_2,$$

1) L. Hermann, Pogg. Ann. 153. p. 470. 1874; Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. 18. p. 443. 1878; 20. p. 870. 1879; 27. p. 291. 1882.

sodass man kürzer schreibt

$$\frac{f_2}{x_0} + \frac{q_2}{x_3} = 1.$$

Für die Hinterfläche ist analog

$$\frac{-q_2}{x_3} + \frac{-f_2}{x_4} = 1.$$

Dabei ist zu substituieren

$$x_3 = x_2 - 2r \cos e_1,$$

indem man die Objectabszisse  $x_0$  vom Eintrittspunkte, die Bildabszisse  $x_4$  vom Austrittspunkte abrechnet. Demnach ist nun

$$\frac{-x_4}{x_4 + f_2} = \frac{x_0}{x_0 - f_2} - \frac{2r \cos e_1}{q_2}.$$

Auch hier empfiehlt es sich, auf den beiden inneren Strahlenverlängerungen conjugirte Punkte aufzusuchen, um sie als Abscissenanfangspunkte (Cardinalpunkte) zu benutzen. Sie werden homothetisch liegen; man setze also, wie zuvor,  $x_4 = -x_0$ , wodurch die Gleichung sich verwandelt in

$$\frac{x_0}{x_0 - f_2} = \frac{r \cos e_1}{q_2}.$$

Setzen wir die Werte der Brennweiten ein, so findet man

$$(5) \quad x_0 = \frac{r \cos e_1}{\cos(e_2 - e_1)}.$$

Da dieser Wert gleich dem Abstände  $OD$  des Durchschnittspunktes der beiden inneren Strahlenverlängerungen ist, so bilden diese Cardinalpunkte eine Symptose. Diese Symptose degenerirt für Linsen in die beiden Punkte  $D$  und  $D_1$ , welche Hermann die *Directionspunkte* genannt hat. Setzt man nun

$$x_0 = r \frac{\cos e_1}{\cos(e_2 - e_1)} + \xi_0, \quad x_4 = -r \frac{\cos e_1}{\cos(e_2 - e_1)} + \xi_2,$$

in die vorige Gleichung ein, und ordnet sie, so resultirt die Abscissengleichung für  $P$  und  $B_2$

$$(6) \quad -\frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{\xi_2} = \frac{\sin 2(e_2 - e_1)}{r \sin e_2} = \frac{1}{q_2}.$$

Daraus folgt noch das Verhältniss der Brennweiten für  $B_1$  und  $B_2$ :

$$(7) \quad q_1' = q_2' \cos(e_2 - e_1) \cos e_2 \cos e_1.$$



Es lassen sich also die Brennweiten immer durch Projectionen des Kugelradius zwischen den Winkeln  $\epsilon_2$  und  $\epsilon_1$  construiren.

Die Gleichung (6) lässt sich kürzer direct aus Fig. 1 ableiten, indem man sich des folgenden Hülfsatzes bedient.<sup>1)</sup>

Wenn die Standlinie zweier Punkte, von denen der eine  $P$  (Fig. 2) immer auf  $\xi_0$ , der andere  $B_2$  auf  $\xi_2$  liegt, immer durch

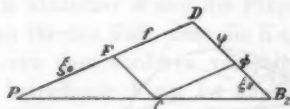


Fig. 2.

einen in der Ebene  $\xi_0 D \xi_2$  gelegenen Pol oder Fixpunkt  $C$  geht, dessen Coordinaten  $C\Phi = f$ ,  $CP = \varphi$  constant sind, so findet immer die Relation

$$\frac{f}{\xi_0} + \frac{\varphi}{\xi_2} = 1$$

statt und umgekehrt. Der Beweis ergibt sich durch Betrachtung ähnlicher Dreiecke, indem die Proportion besteht

$$(\xi_0 - f) : \xi_0 = \varphi : \xi_2.$$

Es haben nun die Strahlenfächer zweiter Art, sowohl bei einer einzigen Kugelfläche, als bei einer Vollkugel, als auch bei einer Vollkugel, welche vorn und hinten von verschiedenen brechenden Medien begrenzt wird, immer nur *einen* Fixpunkt, nämlich das Centrum der Kugel. Die Strahlenfächer erster Art haben bei einer einzigen Fläche auch nur einen Fixpunkt, dagegen bei einer Vollkugel deren immer *zwei*, möge sie vorn und hinten von gleichen oder verschiedenen Medien begrenzt sein. Wir wollen diese Sätze für die zweifachen Fixpunkte der Kugel beweisen.

Reusch hat die Construction des einfachen Fixpunktes bei einer einzelnen Kugelfläche an einer Figur (Fig. 3) erläutert. Es sei  $P$  der leuchtende Punkt,  $PO$  der einfallende,  $OR$  der austretende Strahl. Man ziehe  $CF_1$  parallel zu  $OR$  und  $C\Phi_2$  parallel zu  $PO$ ; dann ist  $F_1$  vorderer,  $\Phi_2$  hinterer zweiter Hauptbrennpunkt der Strahlenfächer zweiter Art,

1) Ed. Reusch, l. c. p. 500.

$OF_2 = f_2$  und  $O\Phi_2 = \varphi_2$  die Brennweiten und  $C$  der Fixpunkt für diese Strahlen zweiter Art. Zieht man die Standlinie  $CP$  bis zum Durchschnitt  $B_2$  mit  $OR$ , so ist  $B_2$  der zu  $P$  gehörige Bildpunkt.

Um nun den Fixpunkt für die Strahlenfächer erster Art zu erhalten, construirt man zunächst ihre Brennweiten, indem man in Fig. 3  $OF_2$  zweimal zwischen dem Winkel  $\epsilon_2$  und  $O\Phi_2$

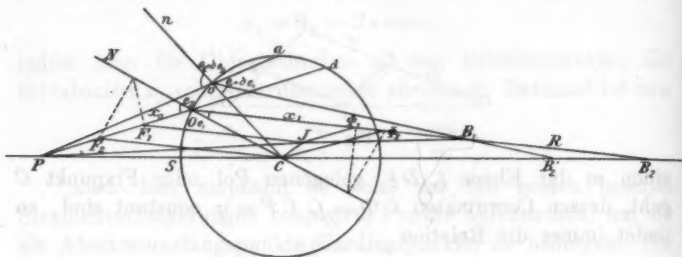


Fig. 3.

zweimal zwischen dem Winkel  $\epsilon_1$  projecirt, wie Formel (2) es vorschreibt. Die  $O$  gegenüberliegende Ecke  $J$  des Parallelogrammes  $F_1 O \Phi_1 J$  ist dann der Fixpunkt. Die Standlinie von  $P$  ist die Gerade  $PJB_1$  und  $B_1$  das erste Bild von  $P$ .

Für den Durchgang der Strahlenfächer zweiter Art durch die Vollkugel hat man wiederum das Centrum  $C$  (Fig. 1) als Fixpunkt, den Durchschnitt  $D$  der äusseren Strahlen als Cardinalpunkt. Nach (6) ist die Brennweite  $D\Phi_2$

$$\varphi_2' = \frac{r \sin \epsilon_2}{\sin 2(\epsilon_2 - \epsilon_1)},$$

wie sich auch unmittelbar aus der Figur ergibt;  $CPB_2$  ist die Standlinie von  $P$ .

Für den Durchgang der Strahlenfächer erster Art durch die Vollkugel giebt es für ein und dieselbe Incidenz zwei Fixpunkte und zwei adjungirte Standlinien. Um dieselben zu construiren, suche man zunächst die Brennweite nach (7). Als dann trage man dieselbe beiderseits von den Seitenpunkten  $E$  und  $E_1$  (Fig. 1) auf dem einfallenden und durchgehenden Strahle ab bis  $F_1$  und  $\Phi_1$ , construire das sechsseitige Parallelogramm  $F_1 EE_1 \Phi_1 J_1 J$ ; dann sind  $J$  und  $J_1$  die gesuchten Fixpunkte. Man erhält zu einem leuchtenden Punkte  $P$  das Bild  $B_1$ , indem

man den vorderen Fixpunkt  $J$  mit  $P$  verbindet und  $J_1 B_1$  parallel mit  $PJ$  zieht. Der Beweis ergibt sich aus dem verallgemeinerten Hilfssatze von Reusch. In Fig. 4 erkennt man sofort die Relation

$$(\xi_0 - f_1') : \xi_0 = \varphi_1' : \xi_1,$$

woraus sich die Formel (6) ergibt, da für unseren Fall noch  $\varphi_1' = -f_1'$  ist.

Man kann in ähnlicher Weise die Fixpunkte der Strahlen erster Art ableiten für den Fall, dass die Kugel an der hinteren Seite von einem von dem vorderen verschiedenen Medium begrenzt ist. Die betreffende Figur ist ähnlich der Fig. 1, nur mit dem Unterschiede, dass der Cardinalpunkt  $E_1$  sich ver-

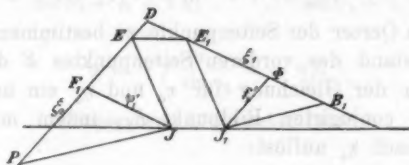


Fig. 4.

schiebt und dass die Linien  $JE$  und  $J_1 E_1$  gegen  $EE_1$  nicht senkrecht, sondern geneigt stehen, wie in Fig. 4. Zur Construction mögen folgende Bemerkungen dienen.

Ist wiederum  $P$  (Fig 1) der leuchtende Punkt,  $O$  der Incidenzpunkt des eintretenden Strahles mit dem Einfallswinkel  $e_2$ ,  $ON$  der innere Strahl mit dem Brechungswinkel  $e_1$ ,  $NR$  der austretende Strahl mit dem Brechungswinkel  $e_3$ , so sind zunächst die Brennpunkte  $F_1 \Phi_1$  und die Oerter der Seitenpunkte oder Cardinalpunkte  $EE_1$  zu bestimmen. Um die Brennweiten  $OF_1$  und  $N\Phi_1$  zu berechnen, geht man aus von den Gleichungen für die Vorder- und Hinterfläche

$$\frac{f_1}{\eta_0} + \frac{\varphi_1}{\eta_1} = 1, \quad -\frac{\varphi_2}{\eta_2} + \frac{-f_2}{\eta_4} = 1,$$

worin zu setzen ist

$$f_1 = \frac{-r \sin e_1 \cos e_2^2}{\sin(e_2 - e_1)}, \quad \varphi_1 = \frac{r \sin e_2 \cos e_1^2}{\sin(e_2 - e_1)},$$

$$\varphi_2 = \frac{r \sin e_2 \cos e_1^2}{\sin(e_2 - e_1)}, \quad f_2 = \frac{-r \sin e_1 \cos e_2^2}{\sin(e_2 - e_1)}$$

und

$$\eta_3 = \eta_1 - 2r \cos e_1.$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{-\varphi_2 \eta_4}{\eta_4 + f_2} = \frac{\varphi_1 \eta_0}{\eta_0 - f_1} - 2r \cos e_1;$$

und wenn man  $\eta_4 = \infty$  setzt, so wird  $\eta_0$  die vordere Brennweite des Systems, nämlich

$$(8) \quad OF_1 = \frac{-r \cos e_2^2 \{\sin e_2 \cos e_1 - 2 \sin (e_2 - e_1)\}}{\cos e_2 \sin (e_2 - e_1) + \cos e_2 \sin (e_2 - e_1)}.$$

Wenn man dagegen  $\eta_0 = \infty$  setzt, so wird  $\eta_4$  die hintere Brennweite, nämlich

$$(9) \quad N\Phi_1 = \frac{r \cos e_2^2 \{\sin e_2 \cos e_1 - 2 \sin (e_2 - e_1)\}}{\cos e_2 \sin (e_2 - e_1) + \cos e_2 \sin (e_2 - e_1)}.$$

Um die Oerter der Seitenpunkte zu bestimmen, setze man für den Abstand des vorderen Seitenpunktes  $E$  den früheren Wert (3) in der Gleichung für  $\eta_0$  und  $\eta_4$  ein und berechne daraus den conjugirten Bildpunkt  $E_1$ , indem man folgende Gleichung nach  $\eta_4$  auflöst:

$$\frac{-\varphi_2 \eta_4}{\eta_4 + f_2} = \frac{\varphi_1 r \cos e_2}{r \cos e_2 - f_1} - 2r \cos e_1.$$

Durch Einsetzen der Werte von  $f_1$ ,  $\varphi_1$ ,  $f_2$ ,  $\varphi_2$  findet man

$$(10) \quad \eta_4 = -r \cos e_2.$$

Daraus folgt, dass man die Seitenpunkte  $E$  und  $E_1$  erhält, indem man den Kugelradius  $r$  über die Winkel  $e_2$  und  $e_2$  projicirt. Man kann jetzt das sechsseitige Parallelogramm construiren und findet damit die adjungirten Fixpunkte  $J$  und  $J_1$  auch für diesen allgemeineren Fall. Die Gleichungen für  $OF_1$  und  $N\Phi_1$  gehen in die früheren über, wenn man  $e_2 = e_2$  setzt. Aus den Ausdrücken für  $OF_1$  und  $N\Phi_1$  erhält man die Brennweiten bezüglich der Cardinalpunkte  $E$  und  $E_1$ :

$$(11) \quad OF_1 - r \cos e_2 = f = \frac{-r \cos e_2 \cos e_2 \sin e_2 \cos e_1}{\cos e_2 \sin (e_2 - e_1) + \cos e_2 \sin (e_2 - e_1)},$$

$$(12) \quad N\Phi_1 + r \cos e_2 = \varphi = \frac{r \cos e_2 \cos e_2 \sin e_2 \cos e_1}{\cos e_2 \sin (e_2 - e_1) + \cos e_2 \sin (e_2 - e_1)}.$$

Daraus folgt

$$(13) \quad \varphi = -f \cdot \frac{\sin e_2}{\sin e_2} = -f : n.$$

In Anbetracht der Strahlenfächer zweiter Art ergibt sich leicht aus der Fig. 1:

$$DO = \frac{2r \cos e_1 \sin (e_2 - e_1)}{\sin (e_2 + e_1 - 2e_1)},$$

$$DN = \frac{2r \cos e_1 \sin (e_2 - e_1)}{\sin (e_2 + e_1 - 2e_1)}.$$

Betrachtet man wiederum  $D$  als Cardinalpunkt, und rechnet von ihm die Abscissen und Brennweiten  $DF_2 = f$  und  $D\Phi_2 = \varphi$  ab, so ergibt sich unmittelbar aus der Figur

$$(14) \quad OF_2 - \frac{2r \cos e_1 \sin (e_2 - e_1)}{\sin (e_2 + e_1 - 2e_1)} = f = \frac{-r \sin e_2}{\sin (e_2 + e_1 - 2e_1)},$$

$$(15) \quad N\Phi_2 + \frac{2r \cos e_1 \sin (e_2 - e_1)}{\sin (e_2 + e_1 - 2e_1)} = \varphi = \frac{r \sin e_2}{\sin (e_2 + e_1 - 2e_1)}.$$

Daraus folgt

$$(16) \quad \varphi = -f \frac{\sin e_2}{\sin e_1} = -nf.$$

(Eingegangen 5. December 1901.)

### 9. Ueber die Natur des weissen Lichtes; von M. Planck.

Die Frage nach der Natur des weissen Lichtes wird auch heute noch stellenweise sehr verschieden beantwortet. Besonders auffällig gehen die Ansichten darüber auseinander, ob es zulässig ist, mit Gouy<sup>1)</sup> die Wellen des weissen Lichtes als zusammengesetzt anzusehen aus lauter absolut regelmässigen, einfach periodischen Schwingungen von constanter Schwingungszahl, Amplitude und Phase. So hat noch in jüngster Zeit Corbino<sup>2)</sup> ausgeführt, dass man auf Grund des von Righi und Corbino studirten Phänomens der „Lichtschwebungen“ die Gouy'sche Ansicht verwerfen und vielmehr derjenigen von Carvallo<sup>3)</sup> beipflichten müsse, wonach die durch ein Beugungsgitter getrennten Componenten des weissen Lichtes durchaus nicht miteinander interferenzfähig sind und daher auch nicht als regelmässige Sinusschwingungen angesehen werden können.

Bei dieser Sachlage scheint es mir nicht überflüssig zu sein, wenn ich im Folgenden die Anwendung der Resultate meiner eigenen Untersuchungen über Strahlungsvorgänge auf die vorliegende Frage kurz entwickle und insbesondere darzulegen versuche, dass die beiden sich gegenüberstehenden, von Gouy und von Carvallo vertretenen Ansichten im Grunde sehr wohl miteinander verträglich sind, und weiter, dass die Frage nach der Natur des weissen Lichtes, soweit alle Erfahrungen reichen, schon jetzt vollständig und präzise beantwortet werden kann.

1. Wenn es sich um die Frage nach der Constitution eines Lichtbündels handelt, so bieten sich von vornherein zwei verschiedene Wege der Untersuchung dar: man kann erstens

1) G. Gouy, Journ. de phys. (2) 5. p. 354. 1886; Compt. rend. 130. p. 241 u. p. 560. 1900.

2) O. M. Corbino, Compt. rend. 133. p. 412. 1901.

3) E. Carvallo, Compt. rend. 130. p. 79 u. p. 401. 1900.

auf den Ursprung der Lichtwellen zurückgehen und aus den in den Centren der Lichtemission stattfindenden Vorgängen auf die Natur der ausgesandten Wellen Schlüsse zu ziehen suchen; man kann aber auch zweitens das zu untersuchende Lichtbündel auf einen als Analysator dienenden Apparat (beugendes Gitter, dispergirendes Prisma, mitschwingender Resonator) auffallen lassen und die Wirkungen studiren, welche es dort hervorbringt.

Für die hier vorliegende Frage verspricht nun nach meiner Meinung die Beschreibung des ersten Weges durchaus keinen Erfolg. Man kann nämlich geradezu behaupten, dass es unter allen Arten von Wellen keine einzige giebt, welche die Natur ihres Ursprunges so sehr verleugnet, wie diejenige des normalen weissen Lichtes. Denn wenn man weisses Licht etwa dadurch erzeugt, dass man die Strahlung aus einem hinreichend und gleichmässig erhitzten Hohlraum durch einen schmalen Spalt austreten lässt, so ist die Beschaffenheit der austretenden Strahlung nach den bekannten Kirchhoff'schen Sätzen vollständig bestimmt durch die Temperatur, folglich total unabhängig nicht nur von der Grösse, der Form, der Natur der Wände des Hohlraumes, sondern auch von der Anzahl und der Beschaffenheit etwaiger in dem Hohlraum befindlicher strahlender Teilchen. Ob also die in den Centren der Lichtemission stattfindenden Schwingungen der Ionen oder Elektronen etwa mit grösserer oder geringerer Dämpfung, oder mit häufigeren oder selteneren „Excitationen“<sup>1)</sup> erfolgen, ist für die Natur des resultirenden Lichtes gänzlich gleichgültig. Alle individuellen Verschiedenheiten in den einzelnen Oscillatoren werden vielmehr schon vor dem Verlassen des Hohlraumes durch gegenseitige Absorption und durch innere Reflexion vollkommen ausgeglichen und verwischt. Gerade dieser Umstand, den man als eine der am sichersten festgestellten Thatsachen hinnehmen muss, scheint mir deutlich darauf hinzuweisen, einmal dass die Natur des weissen Lichtes eine verhältnismässig einfache, durch höchste Unregelmässigkeit ausgezeichnete ist, und sodann, dass ihre Erkenntnis nicht gefördert wird, wenn man auf den mehr oder minder zufälligen speciellen Ursprung des Lichtes zurückgeht.

1) G. Jaumann, Wied. Ann. 53. p. 832. 1894.



Somit bleibt zur Lösung der vorliegenden Aufgabe nur der zweite der beiden oben beschriebenen Wege übrig: man nimmt das weisse Licht, wie es eben ist, und prüft seine Eigenschaften dadurch, dass man es auf einen passend construirten Analysator wirken lässt. Diese Methode führt nun, soweit meine Untersuchungen reichen, in allen Fällen zu einem und demselben Resultat.

2. Die Darstellung des Lichtvectors in einem bestimmten Punkt eines weissen geradlinig polarisirten Lichtstrahles als Function der Zeit durch eine Fourier'sche Reihe von einfach harmonischen Schwingungen, oder auch, was hier ganz auf dasselbe hinauskommt, durch ein Fourier'sches Integral, ist, wie schon Gouy l. c. betont hat, eine immer mögliche, rein mathematische, mithin logisch formale Operation und sagt über die physikalische Zusammensetzung des Lichtes nicht das Mindeste aus.<sup>1)</sup> Die Opposition gegen diese allgemein gültige Zerlegung in regelmässige Sinusschwingungen, oder, wie ich künftig sagen will, in Partialschwingungen, beruht wohl lediglich auf der ungerechtfertigten Annahme, dass, wenn eine solche Zerlegung statthaft wäre, dann durch das Zusammenwirken von Partialschwingungen mit hinreichend benachbarten Schwingungszahlen sichtbare Interferenzerscheinungen entstehen müssten. Die Widerlegung gerade dieses Einwandes ist für das folgende von besonderer Wichtigkeit.

Vor allem muss man bedenken, dass die Energie einer einzelnen dieser nach vielen Billionen zählenden Partialschwingungen schon wegen ihrer Kleinheit ebenso wenig isolirt wahrgenommen werden kann, wie etwa die lebendige Kraft eines einzelnen Gasmoleküles. Daher ist es auch unmöglich, ein Spectrum herzustellen, in welchem die den einzelnen Partialschwingungen entsprechenden Farbenntancen räumlich voneinander getrennt erscheinen. Denn selbst wenn der Grad

---

1) Freilich versteht es sich wohl von selbst, dass mit der Zerlegung in eine Fourier'sche Reihe sich auch ein bestimmter physikalischer Sinn verbinden lässt. Man kann in der That, wie hier nicht näher erörtert werden soll, jedes Glied der Fourier'schen Reihe auffassen als die Schwingungsamplitude eines von dem Licht getroffenen idealen Resonators mit der entsprechenden Eigenperiode und einer ungeheuer kleinen Dämpfung, bei bestimmtem Anfangszustand des Resonators.

der Dispersion dies zuliesse, wäre ein solches Spectrum so lichtschwach, dass es sich jeder Untersuchung entzöge. Soll die Energie der Strahlung überhaupt merklich werden, so muss man sie in einem Spectralbezirk und auf einer Fläche zusammenfassen, die, auch bei der stärksten zulässigen Dispersion, immer noch ausserordentlich viele Partialschwingungen umschliesst. Nun finden allerdings zwischen je zwei einander naheliegenden Partialschwingungen, da jede derselben absolut periodisch ist, fortwährende regelmässige Interferenzen statt; aber diese Interferenzen — ich will sie partiale Interferenzen nennen — sind sehr zahlreich und wirken im allgemeinen in verschiedenem Sinne, d. h. wenn zwei Partialschwingungen sich in einem Augenblick verstärken, so schwächen sich in demselben Augenblick an derselben Stelle zwei andere. Eine sichtbare Wirkung dieser partialen Interferenzen tritt immer erst dann ein, wenn sie an einem bestimmten Ort zu einer bestimmten Zeit wenigstens zum überwiegenden Theile in demselben Sinne erfolgen.

Setzen wir zunächst die Intensität des weissen Lichtstrahles als constant voraus, so muss man schliessen, dass die Wirkungen dieser partialen Interferenzen sich überall in den Zeiträumen, welche zur Messung der Lichtintensität mindestens erforderlich sind, gerade gegenseitig aufheben. Die Amplituden und Phasen der Partialschwingungen sind dann also vollkommen unregelmässig angeordnet, insbesondere stehen zwei unmittelbar benachbarte Partialschwingungen in gar keinem Zusammenhang miteinander, ebenso wenig wie das bei den Geschwindigkeiten zweier benachbarter Gasmoleküle der Fall ist. Dann stellt bekanntlich die gemessene Lichtintensität gerade die Summe der Intensitäten aller einzelnen Partialschwingungen dar.

3. Lässt man nun zwei beliebige Bündel weissen geradlinig polarisirten Lichtes von constanter Intensität übereinander fallen, so kommt es hiernach bei der Entscheidung der Frage, ob sichtbare Interferenzwirkungen zwischen Strahlen des einen Bündels und Strahlen des anderen Bündels entstehen, nicht darauf an, ob überhaupt Interferenzen zwischen je zwei Partialschwingungen der beiden Bündel stattfinden — denn das ist immer der Fall —, sondern darauf, ob unter den zahlreichen partialen Interferenzen je zweier solcher Schwingungen hinreichend viele in gleichem Sinne erfolgen, d. h. ob von den

interferirenden Partialschwingungen hinreichend viele Paare am nämlichen Orte zur nämlichen Zeit die nämliche Phasendifferenz besitzen. Nur dann entsteht eine merkliche Verstärkung der partialen Interferenzen und mithin eine messbare Interferenzwirkung. Nicht die Existenz der partialen Interferenzen ist also entscheidend, sondern ihre Regelmässigkeit.

Nach dieser Auffassung lassen sich, soviel ich sehe, alle bisher bekannten Interferenzversuche zwischen Strahlen weissen Lichtes leicht erklären. Bei den von Righi<sup>1)</sup> dargestellten Lichtschwebungen z. B. beruht die sichtbare Interferenzwirkung der beiden aufeinander fallenden Lichtbündel nicht auf dem Zusammenwirken je zweier Strahlen, welche am Orte der Beobachtung die gleiche Schwingungsdauer besitzen, sondern vielmehr auf dem Zusammenwirken je zweier Strahlen, welche am Orte der Lichtquelle (Spalt) die gleiche Schwingungsdauer besaßen. Denn die ersteren Paare weisen vollkommen unregelmässige, von Paar zu Paar schwankende, die letzteren aber eine für jedes Paar constante, durch die Drehungsgeschwindigkeit des polarisirenden Nikols gegebene Phasendifferenz auf.

4. Wir haben soeben Interferenzen zwischen den Strahlen zweier verschiedener Lichtbündel betrachtet; wenden wir uns jetzt zu den Interferenzen zwischen Strahlen eines und desselben Bündels. Solche werden merklich bei einer Lichtstrahlung, deren Intensität mit der Zeit veränderlich ist. Am bequemsten lassen sich die Verhältnisse an der mathematischen Formulirung überblicken. Sei  $Z$  der Lichtvector (z. B. elektrische Feldintensität) eines geradlinig polarisirten Strahles an einem bestimmten Orte, als Function der Zeit  $t$  gedacht, so kann  $Z$  für die ganze Dauer des der physikalischen Betrachtung zu Grunde gelegten Zeitraumes, also etwa von  $t=0$  bis  $t=T$ , immer auf die Form gebracht werden:

$$(1) \quad Z = \sum C_n \cos \left( \frac{2\pi n t}{T} - \vartheta_n \right),$$

wobei  $n$  eine grosse ganze Zahl,

$$C_n > 0 \quad \text{und} \quad 2\pi > \vartheta_n > 0.$$

1) A. Righi, Journ. de phys. (2) 2. p. 487. 1883.

Dann ist die Intensität<sup>1)</sup>  $J$  der Strahlung, gemessen durch den Mittelwert des Quadrates von  $Z$ :

$$J = \frac{B_0}{2} + A_1 \sin \frac{2\pi t}{T} + B_1 \cos \frac{2\pi t}{T} \\ + A_2 \sin \frac{4\pi t}{T} + B_2 \cos \frac{4\pi t}{T} + \dots \\ + A_m \sin \frac{2\pi m t}{T} + B_m \cos \frac{2\pi m t}{T} + \dots,$$

wobei

$$A_m = \sum C_{n+m} C_n \sin(\vartheta_{n+m} - \vartheta_n),$$

$$B_m = \sum C_{n+m} C_n \cos(\vartheta_{n+m} - \vartheta_n),$$

gültig für  $m = 0, 1, 2, \dots$

Hierdurch ist die Strahlungsintensität  $J$  als Function der Zeit  $t$  in Form einer Fourier'schen Reihe dargestellt. Die Werte der Coefficienten  $A_m$  und  $B_m$  hängen, da alle Amplituden  $C_n$  der Partialschwingungen positiv sind, in erster Linie davon ab, ob die Grössen  $\sin(\vartheta_{n+m} - \vartheta_n)$  und  $\cos(\vartheta_{n+m} - \vartheta_n)$  in den verschiedenen Gliedern einer  $\sum$  überwiegend dasselbe oder entgegengesetzte Vorzeichen haben. Wenn die Phasenconstanten  $\vartheta$  gänzlich unregelmässig angeordnet sind, erlangt keine dieser Summen einen merklichen Wert, die einzelnen Glieder schwächen sich gegenseitig, und von allen Coefficienten bleibt nur  $B_0$  übrig, d. h. die Lichtintensität ist constant.

Sobald aber etwa zwei äquidistante Partialschwingungen eine constante Phasendifferenz aufweisen, d. h. sobald  $(\vartheta_{n+m} - \vartheta_n)$  bei constantem  $m$  von  $n$  unabhängig ist, hat der betreffende Coefficient  $A_m$  und  $B_m$  einen merklichen Wert, und es ergeben sich aus diesen Interferenzen sichtbare Schwankungen der Intensität  $J$ . So erklärt sich jede Veränderlichkeit der Lichtintensität mit der Zeit, auch das vollkommene Verlöschen des Lichtes, was so oft als Beweis gegen die Zerlegbarkeit in streng periodische Partialschwingungen angeführt wird. Denn die Fourier'sche Reihe für  $J$  kann zeitweise ebensogut den Wert Null, wie irgend einen anderen Wert besitzen.

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 81. 1900. Gleichung (8), wo nur statt der Summe das Integral benutzt ist.

5. Wenn in der obigen Darstellung zur Erhöhung der Anschaulichkeit bisweilen auf die kinetische Gastheorie Bezug genommen und die Partialschwingungen mit den Bewegungen der Moleküle verglichen wurden, so ist andererseits hervorzuheben, dass ein Hauptunterschied schon insofern besteht, als die Moleküle der Gase Individuen sind, deren Masse und sonstige Eigenschaften keiner Willkür unterliegt, während die Partialschwingungen nicht nur nach Amplitude und Phase, sondern auch nach ihrer Periode ganz verschieden ausfallen je nach der Wahl der Zeitgrösse  $T$ , welche die Grundperiode der Fourier'schen Reihe bildet. Die Grösse  $T$  hat nur die eine Bedingung zu erfüllen, dass sie nicht kleiner genommen werden darf als die kürzeste Zeit, welche zur Vornahme einer Messung der Lichtintensität eben noch erforderlich ist. Denn sonst lässt sich die Fourier'sche Reihe, welche ja nur für das Zeitintervall von  $t = 0$  bis  $t = T$  die Grösse des Lichtvectors  $Z$  darstellt, gar nicht zur Berechnung der Lichtintensität benutzen, und die Zerlegung in Partialschwingungen verliert ihre physikalische Bedeutung.

6. Ebenso wie die Intensität  $J$  der Gesamtstrahlung, so lässt sich auch die Intensität  $\mathfrak{J}$  der in der Gesamtstrahlung enthaltenen monochromatischen Strahlung einer bestimmten Schwingungszahl  $\nu_0/T = \nu_0$  unmittelbar aus der Fourier'schen Reihe (1) für den Lichtvector  $Z$  ableiten. Diese ist nämlich, ebenfalls in Form einer Fourier'schen Reihe entwickelt:<sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} \mathfrak{J} = & \frac{\mathfrak{B}_0}{2} + \mathfrak{A}_1 \sin \frac{2\pi t}{T} + \mathfrak{B}_1 \cos \frac{2\pi t}{T} \\ & + \mathfrak{A}_2 \sin \frac{4\pi t}{T} + \mathfrak{B}_2 \cos \frac{4\pi t}{T} + \dots \\ & + \mathfrak{A}_m \sin \frac{2\pi m t}{T} + \mathfrak{B}_m \cos \frac{2\pi m t}{T} + \dots, \end{aligned}$$

wobei

$$\mathfrak{A}_m = \frac{2}{\varrho \nu_0} \sum C_{n+m} C_n \sin^2 \delta \cdot \sin (\vartheta_{n+m} - \vartheta_n),$$

$$\mathfrak{B}_m = \frac{2}{\varrho \nu_0} \sum C_{n+m} C_n \sin^2 \delta \cdot \cos (\vartheta_{n+m} - \vartheta_n),$$

gültig für  $m = 0, 1, 2, \dots$

1) M. Planck, l. c., Gleichung (19).

Hierbei ist:

$$\sin^2 \delta = \frac{1}{1 + \left( \frac{\pi}{\rho} \cdot \frac{n_0^2 - n^2}{n_0 n} \right)^2}$$

und die Constante  $\rho$  (das logarithmische Dämpfungsdecrement des zur Analyse der Strahlung benutzten Resonators von der Eigenperiode  $n_0/T = \nu_0$ ), welche im übrigen beliebig ist, muss eine kleine Zahl sein (damit der Resonator auf eine wohl ausgesprochene Schwingungsperiode reagirt), aber doch so gross, dass  $\rho n$  durchweg gross ist gegen  $m$  (damit der Resonator alle zeitlichen Schwankungen der ihn erregenden Strahlung momentan mitmacht und zur Anzeige bringt).

Es versteht sich, dass das Integral über alle monochromatischen Strahlungen  $\mathfrak{J}$  in jedem Augenblick die Gesamtintensität  $J$  der Strahlung ergibt, also:

$$J = \int_0^\infty \mathfrak{J} d\nu_0$$

und

$$A_m = \int_0^\infty \mathfrak{A}_m d\nu_0, \quad B_m = \int_0^\infty \mathfrak{B}_m d\nu_0,$$

was sogleich folgt, wenn man erwägt, dass wegen der Kleinheit von  $\rho$ :

$$\int_0^\infty \frac{2 \sin^2 \delta \cdot d\nu_0}{\rho \nu_0} = 1.$$

Benutzt man zur Analyse des Lichtvectors  $Z$  statt eines Resonators etwa ein Beugungsgitter oder ein Dispersionsprisma, wie es bei den wirklichen Messungen verwendet wird, so erhält man im wesentlichen den nämlichen Wert für  $\mathfrak{J}$ .

7. Man überzeugt sich nun leicht durch die Betrachtung des Ausdruckes von  $\mathfrak{J}$ , dass die Intensität der monochromatischen Strahlung von der Schwingungszahl  $\nu_0 = n_0/T$  keineswegs allein abhängt von der Amplitude  $C_n$  einer einzelnen Partialschwingung des Lichtvectors  $Z$  in der Fourier'schen Reihenentwicklung (1), sondern dass diese Intensität erst durch das Zusammenwirken aller derjenigen Partialschwingungen bedingt ist, deren Ordnungszahlen  $n$  so nahe an  $n_0$  liegen,

dass  $\sin^2 \delta$  merkliche Werte annimmt — in Uebereinstimmung mit den obigen Auseinandersetzungen.

Eine noch weitergehende Zerlegung des weissen Lichtes als diejenige, welche auf der Messung der darin enthaltenen monochromatischen Strahlungsintensitäten  $\mathfrak{J}$  für alle Gebiete des Spectrums beruht, ist bisher nicht möglich gewesen, und wird wohl auch nicht möglich sein, ohne zu einem Conflict mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik zu führen. Denn man kommt hier an dieselbe Grenze, wie in der Gastheorie bei der Zerlegung des gleichmässigen Gasdruckes in die unregelmässigen Stösse der einzelnen Molecüle, wo die Stetigkeit aufhört und das Spiel der Wahrscheinlichkeiten beginnt. Es will mir aber scheinen, als ob man bei den Strahlungsvorgängen mit den feinen Hilfsmitteln der Optik und Elektrodynamik erheblich näher an diese Grenze herankommen könnte als in der Gastheorie mit den verhältnismässig roheren der Thermodynamik.

Gerade in diesem Punkte liegt nun auch die Erklärung der eingangs erwähnten Meinungsdivergenz zwischen Gouy und Carvallo. Denn die thatsächliche, von Carvallo in den Vordergrund gestellte Unmöglichkeit jeglicher Interferenz zwischen benachbarten Farben des Spectrums ist danach allerdings eine Notwendigkeit; sie beruht aber nicht auf einer besonderen complicirten Eigenschaft der Elemente des Lichtes, der Partialschwingungen, sondern lediglich auf der unregelmässigen Anordnung dieser an sich absolut einfachen Elemente.

8. Alles Bisherige zusammengefasst lässt sich mithin die Frage nach der Natur des weissen Lichtes folgendermaassen beantworten: Normales weisses Licht von constanter Intensität ist vollständig defnirt 1. durch die Verteilung der Energie auf die verschiedenen Gebiete des Spectrums, 2. durch den Satz, dass innerhalb eines schmalen Spectralbezirkes, in welchem die Energieverteilung als gleichmässig angesehen werden kann, die Energien (Quadrate der Amplituden) und die Phasenconstanten der einzelnen einfach periodischen Partialschwingungen, in welche der Lichtvector zerlegt werden kann, absolut unregelmässig, im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung, angeordnet sind. Die Wahl der Grundperiode  $T$  der Fourier'schen Reihe ist dabei ganz gleichgültig, wenn nur  $T$  hinreichend



gross ist gegen die Dauer einer jeden in Betracht kommenden Partialschwingung.

Man kann aber noch einen wesentlichen Schritt weiter gehen, und damit zugleich die Leistungsfähigkeit der geschilderten Theorie auf die Probe stellen, indem man die beiden genannten Sätze in einen einzigen zusammenfasst. Wendet man nämlich den Satz 2., der zunächst nur für einen schmalen Spectralbezirk ausgesprochen ist, direct auf das ganze Spectrum an, so lässt sich aus den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit eine ganz bestimmte Energieverteilung im Spectrum als die wahrscheinlichste ableiten, und diese Energieverteilung ist nach den neuesten und genauesten Spectralmessungen von F. Paschen, O. Lummer und E. Pringsheim, H. Rubens und F. Kurlbaum gerade diejenige, welche im normalen weissen Licht wirklich stattfindet. Dann ist also der Satz 1. mit in dem Satz 2. enthalten und wird überflüssig. Da die erwähnte Ableitung des Energieverteilungsgesetzes sich in den wesentlichen Punkten mit derjenigen deckt, welche ich kürzlich in diesen Annalen entwickelt habe<sup>1)</sup>, so verzichte ich hier auf eine nähere Darlegung derselben.

9. Selbstverständlich steht nichts im Wege, das weisse Licht auch als aus einer grossen Anzahl mehr oder weniger schnell abklingender Einzelschwingungen oder auch aus „Impulsen“ zusammengesetzt anzusehen, oder auch, wie das gegenwärtig wohl die meisten Physiker zu thun pflegen, alle innerhalb eines engen Spectralbezirktes liegenden einfach periodischen Partialschwingungen in eine einzige angenähert periodische Schwingung von merklicher Amplitude zusammenzufassen:

$$\begin{aligned} C_{n_0} \cos \left( \frac{2\pi n_0 t}{T} + \vartheta_{n_0} \right) &+ C_{n_0+1} \cos \left( \frac{2\pi (n_0+1)t}{T} + \vartheta_{n_0+1} \right) \\ &+ C_{n_0+2} \cos \left( \frac{2\pi (n_0+2)t}{T} + \vartheta_{n_0+2} \right) + \dots \\ &= \bar{C}_{n_0} \cos \left( \frac{2\pi n_0 t}{T} + \bar{\vartheta}_{n_0} \right), \end{aligned}$$

wobei dann die Amplitude  $\bar{C}_{n_0}$  und die Phasenconstante  $\bar{\vartheta}_{n_0}$  sich mit der Zeit unregelmässig ändert, und zwar langsam im Vergleich zur Zeitdauer einer Schwingung, aber doch schnell

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 4. p. 553. 1901.

im Vergleich zur Zeitdauer einer Messung. Für viele Fälle ist eine solche, gewissermaassen summarische Betrachtung der Dinge sehr nützlich und bequem; für eingehendere Untersuchungen leidet sie aber an dem Nachteil, dass man weder die zulässige Anzahl der so zusammengefassten periodischen Schwingungen noch die Art der Unregelmässigkeit in den Schwankungen von Amplituden und Phasen durch eine für alle Fälle gleichmässig brauchbare Bestimmung festlegen kann, und solange das nicht geschieht, entfällt auch die Möglichkeit, aus der Betrachtung der angenähert periodischen Schwingungen sicheren und sachgemässen Aufschluss über die feineren Details gewisser Strahlungsvorgänge, z. B. das Gesetz der spectralen Energieverteilung, oder die Bedeutung der Interferenzen bei sehr hohen Gangunterschieden, zu gewinnen. Erst die Zerlegung in eine Fourier'sche Reihe gewährt den einheitlichen Ausgangspunkt, um die Analyse sämtlicher Strahlungsvorgänge mit gleichmässiger Genauigkeit in Angriff zu nehmen.

10. Wenn somit die Frage nach der Natur des weissen Lichtes wohl als erledigt gelten kann, so scheint dagegen die Beantwortung einer nahe verwandten und nicht minder wichtigen Frage: der nach der Natur des Lichtes der Spectrallinien, zu den schwierigsten und complicirtesten Problemen zu gehören, welche der Optik bez. der Elektrodynamik jemals gestellt worden sind.

Berlin, December 1901.

(Eingegangen 15. December 1901.)

10. *Zur Bewegung eines elektrischen Teilchens  
in einem constanten elektromagnetischen Felde;  
von Eduard Riecke.*

1. In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> habe ich die allgemeine Lösung der Gleichungen gegeben, durch welche die Bewegung eines elektrischen Teilchens in einem constanten elektromagnetischen Felde bestimmt wird. Im Folgenden gestatte ich mir, noch einige speciellere Ausführungen mitzuteilen.

Die Richtung und Stärke der magnetischen Kraft werde wie früher durch  $\mathfrak{H}$  bezeichnet, die der elektrischen durch  $\mathfrak{E}$ . Zu den Richtungen  $\mathfrak{H}$  und  $\mathfrak{E}$  wird zunächst noch eine dritte  $N$  hinzugenommen, welche auf der Ebene  $\mathfrak{H}\mathfrak{E}$  senkrecht steht, die Richtungen  $\mathfrak{H}$ ,  $\mathfrak{E}$ ,  $N$  mögen ein rechtläufiges Strahlenbündel bilden. Wir projeciren den Punkt, in dem sich das elektrische Teilchen zu irgend einer Zeit befindet, auf die Axen  $\mathfrak{H}$ ,  $\mathfrak{E}$  und  $N$ ; die so bestimmten Abschnitte seien beziehungsweise  $h$ ,  $f$ ,  $n$ . Der Winkel zwischen  $\mathfrak{H}$  und  $\mathfrak{E}$  sei  $\alpha$ . Dann ergeben die allgemeinen Differentialgleichungen:

$$h = \frac{e\mathfrak{H} \cos \alpha}{2\mu} t^2 + c_0^h t,$$

$$f = \frac{e\mathfrak{H} \cos^2 \alpha}{2\mu} t^2 + c_0^f \cos \alpha \cdot t + a_2 \sin \left( \frac{e\mathfrak{H}}{v\mu} t \right) + b_2 \cos \left( \frac{e\mathfrak{H}}{v\mu} t \right),$$

$$n = -\frac{v\mathfrak{H} \sin \alpha}{\mathfrak{H}} t + a_1 \sin \left( \frac{e\mathfrak{H}}{v\mu} t \right) + b_1 \cos \left( \frac{e\mathfrak{H}}{v\mu} t \right).$$

Die Coordinaten  $f$  und  $n$  müssen den folgenden Differentialgleichungen zweiter Ordnung genügen:

$$\frac{d^2 f}{dt^2} = \frac{e\mathfrak{H}}{\mu} + \frac{e\mathfrak{H} \sin \alpha}{v\mu} \frac{dn}{dt},$$

$$\frac{d^2 n}{dt^2} = -\frac{e\mathfrak{H}}{v\mu \sin \alpha} \frac{df}{dt} + \frac{e\mathfrak{H} \cotg \alpha}{v\mu} \frac{dh}{dt}.$$

1) E. Riecke, Ann. d. Phys. 4. p. 378. 1901.



Somit ist:

$$p h = q h - q f \frac{q o}{q h},$$

$$y = \frac{f - h \cos \alpha}{\sin \alpha}.$$

Bezeichnen wir die Anfangsgeschwindigkeit in der Richtung  $y$  durch  $c_y^0$ , so ist:

$$c_y^0 = \frac{c_o^0 - c_o^h \cos \alpha}{\sin \alpha}.$$

4. Wir betrachten zuerst den *Specialfall einer verschwindend kleinen magnetischen Feldintensität*.

Es wird für ein sehr kleines  $\mathfrak{H}$ :

$$\begin{aligned} n &= -\frac{v \mathfrak{H} \sin \alpha}{\mathfrak{H}} t + \frac{e \mathfrak{H}}{v \mu} a_1 t, \\ &= -\frac{v \mathfrak{H} \sin \alpha}{\mathfrak{H}} t + \left( c_o^a + \frac{v \mathfrak{H} \sin \alpha}{\mathfrak{H}} \right) t, \end{aligned}$$

d. h.

$$n = c_o^a t.$$

Ferner:

$$f = \frac{e \mathfrak{H} \cos^2 \alpha}{2 \mu} t^2 + c_o^h \cos \alpha \cdot t + \frac{e \mathfrak{H}}{v \mu} a_2 t + \left( 1 - \frac{e^2 \mathfrak{H}^2}{v^2 \mu^2} t^2 \right) b_2,$$

oder mit Berücksichtigung der Werte von  $a_2$  und  $b_2$ :

$$\begin{aligned} f &= \frac{e \mathfrak{H} \cos^2 \alpha}{2 \mu} t^2 + c_o^h \cos \alpha \cdot t + (c_o^f - c_o^h \cos \alpha) t \\ &\quad - \left( 1 - \frac{e^2 \mathfrak{H}^2}{2 v^2 \mu^2} t^2 \right) \frac{v \mu \sin \alpha}{e \mathfrak{H}} \left( c_o^a + \frac{v \mathfrak{H} \sin \alpha}{\mathfrak{H}} \right), \end{aligned}$$

Für ein verschwindendes  $\mathfrak{H}$  ergibt sich:

$$f = \frac{e \mathfrak{H}}{2 \mu} t^2 + c_o^f t + \text{const.}$$

Die Bahn des Teilchens ist eine *Parabel*, deren *Axe* parallel ist der Richtung der elektrischen Kraft.

5. Wir gehen über zu dem *Fall einer verschwindenden elektrischen Feldintensität*.

Es ergibt sich mit  $\mathfrak{F} = 0$ :

$$h = c_o^h t,$$

$$n = a_1 \sin \left( \frac{e \mathfrak{H}}{v \mu} t \right) + b_1 \cos \left( \frac{e \mathfrak{H}}{v \mu} t \right),$$

$$f = c_o^h \cos \alpha \cdot t + a_2 \sin \left( \frac{e \mathfrak{H}}{v \mu} t \right) + b_2 \cos \left( \frac{e \mathfrak{H}}{v \mu} t \right).$$

Weiter folgt hieraus:

$$y = \frac{a_1}{\sin \alpha} \sin \left( \frac{s \mathfrak{H}}{v \mu} t \right) + \frac{b_1}{\sin \alpha} \cos \left( \frac{s \mathfrak{H}}{v \mu} t \right).$$

Setzen wir für  $a_1$  und  $b_1$ ,  $a_2$  und  $b_2$  ihre Werte, so ergibt sich bei verschwindendem  $\mathfrak{F}$ :

$$n = \frac{v \mu}{s \mathfrak{H}} c_0^n \sin \left( \frac{s \mathfrak{H}}{v \mu} t \right) + \frac{v \mu}{s \mathfrak{H}} \frac{c_0' - c_0^h \cos \alpha}{\sin \alpha} \cos \left( \frac{s \mathfrak{H}}{v \mu} t \right),$$

$$y = \frac{v \mu}{s \mathfrak{H}} \frac{c_0' - c_0^h \cos \alpha}{\sin \alpha} \sin \left( \frac{s \mathfrak{H}}{v \mu} t \right) - \frac{v \mu}{s \mathfrak{H}} c_0^n \cos \left( \frac{s \mathfrak{H}}{v \mu} t \right).$$

Nun ist  $c_0' - c_0^h \cos \alpha / \sin \alpha$  nichts anderes als die Anfangsgeschwindigkeit  $c_y^0$  in der Richtung  $y$ . Die Gleichungen kommen somit auf die Form:

$$c_0^n \sin \left( \frac{s \mathfrak{H}}{v \mu} t \right) + c_y^0 \cos \left( \frac{s \mathfrak{H}}{v \mu} t \right) = \frac{s \mathfrak{H}}{v \mu} \cdot n,$$

$$c_y^0 \sin \left( \frac{s \mathfrak{H}}{v \mu} t \right) - c_0^n \cos \left( \frac{s \mathfrak{H}}{v \mu} t \right) = \frac{s \mathfrak{H}}{v \mu} \cdot y.$$

Die Projection des Teilchens auf die zu der Richtung der magnetischen Kraft senkrechte Ebene  $YN$  beschreibt somit einen *Kreis vom Halbmesser*

$$\frac{s \mathfrak{H}}{v \mu} \sqrt{c_y^0{}^2 + c_0^n{}^2}.$$

Die *Umlaufzeit* ist gleich  $2\pi \cdot (v \mu / s \mathfrak{H})$ .

Im Raume beschreibt das Teilchen eine *Schraube*, deren *Ganghöhe* gegeben ist durch:

$$2\pi \frac{v \mu}{s \mathfrak{H}} c_0^h.$$

Das sind die bekannten Sätze, die ich schon im Jahre 1881 abgeleitet hatte.

6. Wir kehren nun zu dem allgemeinen Probleme zurück, setzen aber  $\alpha = (\pi/2)$ . Die *Linien des magnetischen und des elektrischen Feldes stehen zu einander senkrecht*; es wird dann  $y = f$ , und:

$$h = c_0^h t,$$

$$f = a_2 \sin \left( \frac{s \mathfrak{H}}{v \mu} t \right) + b_2 \cos \left( \frac{s \mathfrak{H}}{v \mu} t \right),$$

$$n = -\frac{v \mathfrak{F}}{\mathfrak{H}} t + a_1 \sin \left( \frac{s \mathfrak{H}}{v \mu} t \right) + b_1 \cos \left( \frac{s \mathfrak{H}}{v \mu} t \right).$$

Ferner ergibt sich:

$$a_1 = \frac{v\mu}{\varepsilon\mathfrak{H}} \left( c_0^n + \frac{v\mathfrak{H}}{\mathfrak{H}} \right), \quad b_1 = \frac{v\mu}{\varepsilon\mathfrak{H}} c_0',$$

$$a_2 = b_1, \quad b_2 = -a_1.$$

Wir setzen:

$$n_1 = -\frac{v\mathfrak{H}}{\mathfrak{H}} t, \quad n_2 = a_1 \sin\left(\frac{\varepsilon\mathfrak{H}}{v\mu} t\right) + b_1 \cos\left(\frac{\varepsilon\mathfrak{H}}{v\mu} t\right).$$

Die Bewegung in der Ebene  $\mathfrak{H}N$  zerlegt sich dann in eine Verschiebung in der Richtung der  $N$ -Axe mit der Geschwindigkeit:

$$-\frac{v\mathfrak{H}}{\mathfrak{H}},$$

und eine Schwingung, deren Componenten gegeben sind durch:

$$f = b_1 \sin\left(\frac{\varepsilon\mathfrak{H}}{v\mu} t\right) - a_1 \cos\left(\frac{\varepsilon\mathfrak{H}}{v\mu} t\right),$$

$$n_2 = a_1 \sin\left(\frac{\varepsilon\mathfrak{H}}{v\mu} t\right) + b_1 \cos\left(\frac{\varepsilon\mathfrak{H}}{v\mu} t\right).$$

Die Combination dieser beiden Gleichungen giebt eine Drehung in einem Kreise, dessen Halbmesser gegeben ist durch:

$$\sqrt{a_1^2 + b_1^2} = \frac{v\mu}{\varepsilon\mathfrak{H}} \cdot \sqrt{\left(c_0^n + \frac{v\mathfrak{H}}{\mathfrak{H}}\right)^2 + c_0'^2}.$$

Die Umlaufszeit ist gleich  $2\pi \cdot (v\mu/\varepsilon\mathfrak{H})$ , die lineare Geschwindigkeit in der Kreisbahn gleich

$$\sqrt{\left(\frac{v\mathfrak{H}}{\mathfrak{H}} + c_0^n\right)^2 + c_0'^2}.$$

Ist diese Geschwindigkeit grösser als der absolute Wert  $v\mathfrak{H}/\mathfrak{H}$  der Geschwindigkeit, mit der sich der Mittelpunkt des Kreises in der Richtung der Axe  $N$  verschiebt, so ist die Projection der Bahn auf die zu der magnetischen Kraft senkrechte Ebene  $\mathfrak{H}N$  eine verkürzte Cykloide. Ist

$$\sqrt{\left(\frac{v\mathfrak{H}}{\mathfrak{H}} + c_0^n\right)^2 + c_0'^2} < v \frac{\mathfrak{H}}{\mathfrak{H}},$$

so ergibt sich als Projection der Bahn eine verlängerte Cykloide.

Ist endlich  $c_0^n = c_0' = 0$ , so ist die Bahngeschwindigkeit im Kreise gleich der Verschiebungsgeschwindigkeit seines Mittelpunktes, und wir erhalten als Projection der Bahn auf die Ebene  $\mathfrak{H}N$  eine gewöhnliche Cykloide.



Ein Bogen dieser Cykloide hat die Länge:

$$2\pi \frac{v\mu}{\varepsilon} \cdot \frac{\mathfrak{F}}{\mathfrak{F}^2} \cdot v,$$

oder in km:

$$56,5 \times 10^{18} \times \frac{\mu}{\varepsilon} \cdot \frac{\mathfrak{F}}{\mathfrak{F}^2}.$$

Es scheint nicht unmöglich, dass solche cykloidische Bewegungen bei der Erscheinung des *Nördlichtes* eine Rolle spielen.

7. Den vorhergehenden, für den Fall  $\alpha = (\pi/2)$  geltenden Betrachtungen fügen wir noch eine Bemerkung hinzu, die sich auf den allgemeinen Fall bezieht, in dem  $\alpha$  irgend einen zwischen  $\pi/2$  und Null liegenden Wert besitzt. Betrachten wir wieder die Projection der Bahn auf die Ebene  $\mathfrak{F}N$ , so ergibt sich, dass an Stelle des für  $\alpha = (\pi/2)$  erhaltenen Kreises eine Ellipse tritt, deren grosse Axe in der Richtung  $N$  liegt, die Leitcurve, auf der sich der Mittelpunkt der Ellipse verschiebt, ist eine Parabel, deren Axe in der Richtung  $\mathfrak{F}$  liegt.

8. Wir behandeln endlich noch den Fall  $\alpha = 0$ ; die *Richtungen der magnetischen und der elektrischen Kraftlinien fallen zusammen*.

Zunächst ist

$$h = f = \frac{\varepsilon \mathfrak{F}}{2\mu} t^2 + c_0^h t,$$

und

$$c_0^h = c_0^f.$$

Ferner:

$$n = a_1 \sin\left(\frac{\varepsilon \mathfrak{F}}{v\mu} t\right) + b_1 \cos\left(\frac{\varepsilon \mathfrak{F}}{v\mu} t\right)$$

und

$$y = \frac{f - h \cos \alpha}{\sin \alpha} = \frac{a_2}{\sin \alpha} \sin\left(\frac{\varepsilon \mathfrak{F}}{v\mu} t\right) + \frac{b_2}{\sin \alpha} \cos\left(\frac{\varepsilon \mathfrak{F}}{v\mu} t\right),$$

oder

$$y = b_1 \sin\left(\frac{\varepsilon \mathfrak{F}}{v\mu} t\right) - a_1 \cos\left(\frac{\varepsilon \mathfrak{F}}{v\mu} t\right).$$

In der zu der Richtung der Kraftlinien senkrechten Ebene  $YN$  beschreibt die Projection des betrachteten Teilchens einen *Kreis*, dessen Halbmesser gleich

$$\sqrt{a_1^2 + b_1^2}$$

ist. Nun wird für  $\alpha = 0$ :

$$a_1 = \frac{v\mu}{\varepsilon \mathfrak{F}} c_0^a, \quad b_1 = \frac{v\mu}{\varepsilon \mathfrak{F}} c_0^b \frac{1 - \cos \alpha}{\sin \alpha} = 0.$$

Der Halbmesser des Kreises ist somit gleich:

$$a_1 = \frac{v\mu}{e\mathfrak{H}} c_0^2.$$

Der Mittelpunkt des Kreises verschiebt sich in der zu seiner Ebene senkrechten Richtung der magnetischen und der elektrischen Kraft mit der gleichförmig wachsenden Geschwindigkeit:

$$c_0^h + \frac{e\mathfrak{E}}{\mu} t.$$

Im Raume bewegt sich das Teilchen in einer Schraube mit gleichmässig zunehmender Ganghöhe. Der Fall ist von Interesse deshalb, weil er von Kaufmann bei seiner Bestimmung der Geschwindigkeit der Becquerelstrahlen benutzt worden ist.

(Eingegangen 20. December 1901.)

**11. Ueber die ungarischen warmen und heissen Kochsalzseen als natürliche Wärmeaccumulatoren, sowie über die Herstellung von warmen Salzseen und Wärmeaccumulatoren;**

**von Alexander v. Kalecsinsky.<sup>1)</sup>**

An der Westgrenze des Comitatus Maros-Torda liegt Szováta (n. Br.  $42^{\circ} 44'$ , ö. L.  $46^{\circ} 45'$ ) und nordöstlich davon der Salzrücken (Sóhát), ein von kleineren Bächen durchzogenes Salzgebiet von 2 Stunden Umfang, mit zahlreichen, 30—50 m hohen, freistehenden Salzfeldern, starken Salzquellen und einer grösseren Anzahl von Salzseen. Die grössten davon sind: 1. der am Ende der siebziger Jahre entstandene *Medve See*, mit seinen beiden Verzweigungen, dem *Roten* und dem *Grünen See*, der grösste und tiefste unter allen, an dessen einem Ufer sich eine Andesitbreccien-Wand erhebt, eine Ausdehnung von etwa 42,000 m<sup>2</sup> aufweist und dessen Tiefe im Mittel auf wenigstens 10 m veranschlagt werden kann. Es ergiessen sich in denselben zwei kleine Süswasserbäche und seinen Abfluss hat er durch den 2. *Mogyoróser See*, der bei einem Flächenraume von 1 Joch eine mittlere Tiefe von 4—5 m aufweist, — endlich 3. der seit altersher bekannte, ebenfalls ca. 1 Joch umfassende, eine mittlere Tiefe von 5—6 m besitzende *Schwarze See*, der keinen ständigen Wasserzufluss hat. Diese Kochsalzseen, welche eine mehr oder minder concentrirte NaCl-Lösung, K, Mg, Ca und Fe in Form von Chloriden, Carbonaten und Sulfaten jedoch nur untergeordnet, enthalten, liegen in einer absoluten Höhe von ca. 520 m in einer vor Winden geschützten Vertiefung und suchen auf dem ganzen Continente ihres Gleichen, nicht nur

1) Der ungarischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt in der Sitzung am 21. October 1901; in der Fachsitzung der Ung. Geologischen Gesellschaft am 6. November 1901. (Details vgl. Földtani Közlöny 1901).

bezüglich ihrer Ausdehnung und Concentration, sondern auch ferner durch jene ihre specielle Eigenschaft, dass sie zwischen zwei kälteren Wasserschichten warmes bis heisses Wasser einschliessen. Die Temperatur des Wassers an der Oberfläche ist nach der Jahres- und Tageszeit veränderlich, sie stimmt beinahe mit der Lufttemperatur überein (im Sommer 20 bis 30° C.), dann steigt sie mit der Tiefe gradatim und erreicht beim *Medve See* in einer Tiefe von 1,32 m ihr Maximum (55—70° C.); von hier an sinkt dann die Temperatur wieder stufenweise.

Die Temperaturmessungen wurden — da das Maximum-Minimum-Thermometer nicht in jeder Tiefe zu verwenden war — mit gewöhnlichem Thermometer, das in einer leicht verkorkten leeren Flasche in die gewünschte Tiefe gesenkt wurde, angestellt. Der Korkverschluss wurde dann mittels einer an demselben angebrachten Drahtschnur entfernt. Da das Glas ein schlechter Wärmeleiter ist und das Wasser in der Flasche ein grösseres Quantum darstellt, so erhält man ein genaues Resultat, wenn das Herausziehen und Ablesen rasch geschieht, da eine Abkühlung oder Erwärmung selbst nach Secunden noch nicht bemerkbar ist. Das specifische Gewicht wurde, nachdem das Wasser die Lufttemperatur (in der Regel 20°) angenommen, mit einem empfindlichen, noch die dritte Decimalstelle ganz genau zeigendem Aräometer gemessen.

In der folgenden Tabelle (vgl. p. 410) sind die durch meine Untersuchungen resultirenden Durchschnittsdaten enthalten.

Der wärmste ist also der *Medve See*, weniger warm der *Mogyoróser See*; der *Schwarze See* hingegen ist beinahe kalt. Die grosse Anzahl der Messungen zeigte auch, dass sowohl das specifische Gewicht, als auch die Temperatur in einem und demselben See, an demselben Tage, in entsprechender Tiefe, durch den ganzen See dieselben waren.

Die bisher gangbarsten Ansichten suchten die Entstehungsursache dieser ganz eigenartigen Temperaturverhältnisse in Thermen oder in einem Oxydationsprocesse von Pflanzenresten bituminösen Stoffen oder des in der Andesitbreccie vorhandenen Pyrites etc.

Eine Therme wurde weder von anderen noch von mir entdeckt, auch verrieth sich keine solche durch Vibrationen an

Tiefe in Metern	Medve See			Mogyoróser See			Schwarzer See		
	t °C.	spec. Gew.	NaCl in ‰	t °C.	spec. Gew.	NaCl in ‰	t °C.	spec. Gew.	NaCl in ‰
0,00	21	—	—	30	1,021	3	26	1,018	2
0,10	—	1,038	5	—	—	—	—	—	—
0,20	—	1,087	11	—	—	—	—	—	—
0,30	—	1,118	15	—	—	—	—	—	—
0,40	—	1,185	18	—	—	—	—	—	—
0,42	39	—	—	—	1,044	6	—	1,019	2
0,50	—	1,154	20	—	—	—	—	—	—
0,52	45	—	—	—	—	—	—	—	—
0,62	46	—	—	—	—	—	—	—	—
0,72	50	—	—	—	—	—	—	—	—
0,82	52	—	—	31,5	—	—	27	—	—
1,00	—	1,176	23	—	1,070	9	—	1,019	2
1,32	56	—	—	36	—	—	27	—	—
1,50	—	1,183	24	37	1,180	23	—	1,019	2
1,82	53	—	—	38	—	—	26	—	—
2,00	—	1,188	24	—	1,180	23	—	1,021	3
2,32	47	—	—	37	—	—	25,5	—	—
2,50	—	1,188	24	—	1,196	25	—	1,105	14
2,82	40	—	—	33	—	—	24	—	—
3,00	—	1,188	24	—	1,198	26	—	1,140	19
3,32	38	—	—	28	—	—	21,5	—	—
3,50	—	1,189	24	—	—	—	—	—	—
3,82	35	—	—	—	—	—	—	—	—
4,00	—	1,189	24	—	—	—	—	1,167	22
4,32	32	—	—	—	—	—	17	—	—
5,00	—	1,196	25	—	1,200	26	—	1,165	22
5,32	30	—	—	21	—	—	17	—	—
6,32	—	—	—	21	—	—	—	—	—
7,00	—	1,197	25	—	—	—	—	—	—
7,32	29	—	—	—	—	—	—	—	—
10,00	—	1,196	25	—	—	—	—	—	—
10,32	23	—	—	—	—	—	—	—	—
12,00	—	1,197	25	—	—	—	—	—	—
12,32	20	—	—	—	—	—	—	—	—
14,50	—	1,197	25	—	—	—	—	—	—
14,82	19	—	—	—	—	—	—	—	—

der Oberfläche und überdies ergibt sich der einflussenden Wassermenge gegenüber mit Berücksichtigung der oberflächlichen Verdunstung, kein Plus des ausfliessenden Wassers. Ich liess auch einen kleinen Teich, dessen sämtliche Verhältnisse jenen der grösseren Seen vollkommen entsprachen, abzapfen und fand sowohl den Boden, als auch die an seinem Grunde empordringende Sole und das nahe zur Oberfläche zusickernde Süsswasser kalt. Dieser Umstand, wie auch die zu verschiedenen Jahreszeiten angestellten Temperaturmessungen sprechen gegen thermalen Ursprung des Seewassers. So fand ich im *Medve See* 1901 in der Tiefe von 1,32 m:

am 22. Juli . . . . .	55° C.	am 27. Juli . . . . .	59° C.
„ 23. „ . . . . .	56° C.	„ 31. „ . . . . .	60° C.
„ 24. „ . . . . .	57° C.	„ 3. August . . . . .	68° C.

Chefgeologe, Oberbergat L. Roth v. Telegd 1898 an einer Stelle:

am 22. September . . . . .	66,2° C.
„ 23. „ . . . . .	67,5° C.
„ 24. „ . . . . .	69,5° C.

Kreisnotar K. v. Illyés in der wärmsten Zone (nachträgliche Mitteilung):

am 14. September 1898 . . . . .	65 ° C.	
„ 20. „ 1898 . . . . .	65 ° C.	
„ 4. October 1898 . . . . .	63,75° C.	
„ 12. „ 1898 . . . . .	61,25° C.	
„ 30. „ 1898 . . . . .	57,5 ° C.	
„ 26. November 1898 . . . . .	51,9 ° C.	
„ 22. December 1898 . . . . .	40 ° C.	
„ 16. Januar 1899 . . . . .	35 ° C.	
„ 7. Februar 1899 . . . . .	31,25° C.	
„ 20. „ 1899 . . . . .	30 ° C.	
„ 27. „ 1899 . . . . .	30 ° C.	
„ 11. März 1899 . . . . .	27,5 ° C.	
„ 2. April 1899 . . . . .	26,25° C.	} Minimum
„ 8. „ 1899 . . . . .	26,25° C.	
„ 14. „ 1899 . . . . .	28,75° C.	
„ 19. „ 1899 . . . . .	32,5 ° C.	
„ 1. Mai 1899 . . . . .	40 ° C.	
„ 8. „ 1899 . . . . .	46,18° C.	
„ 10. „ 1899 . . . . .	55 ° C.	

Gegen die Oxydation organischer Substanzen spricht sowohl der Umstand, dass das eine ihrer Endproducte, die Kohlensäure, weder im Wasser der Seen, noch in Säuerlingen oder Gasexhalationen der Gegend vorkommt, als auch die conservirende Wirkung der Sole auf Tier- und Pflanzenreste. Die Oxydation des Pyrites ist auch kein stichhaltiger Grund, da im Wasser der Seen in jeder Tiefe, auf fixe Bestandteile berechnet, nur 0,4 Proc.  $\text{SO}_4$  und gar keine schwefligsauren Salze nachgewiesen werden konnten.

*Demnach besitzt die heisse Flüssigkeitsschicht der Szovátaer Salzseen, jeden Zweifel ausschliessend, weder einen geologischen, thermalen Ursprung, noch ist sie das Resultat einer Oxydation.*

Da bekannt ist, dass sich sowohl der *Medve See*, als auch der *Mogyoróser See* im Frühjahr und Herbst intensiver erwärmt, als im Sommer, wo die regelmässigen Sommerregen mit stets bewölktem Himmel eintreten, so liegt der Gedanke ziemlich nahe, dass die Sonne die Urheberin, der Ursprung der an den Salzseen beobachteten ungewöhnlichen Temperatur sei. Uebrigens verwies auch der kleine abgezapfte Teich auf dieselbe. Auch zeigen die zu verschiedenen Zeiten angestellten Messungen, dass bei beständigem Wetter und klarem, unbewölkten Himmel, wenn die Sonne genügend hoch steht und lange die Seen bescheint, die Maximaltemperatur derselben täglich um ca.  $1^\circ \text{C}$ . steigt.

Um mich von der Richtigkeit dieser meiner Voraussetzung zu überzeugen, liess ich im thonigen Boden zwei Teiche graben, füllte den einen mit Süss-, den anderen mittels eines unweit entspringenden Salzbaches mit 26 proc. Salzwasser und nachdem sie den ganzen Tag von der Sonne beschienen wurden, fand ich, dass beide Seen in jeder Schicht eine Temperatur von  $28-29^\circ \text{C}$ . hatten. Nach diesem negativen Resultate füllte ich beide Teiche mit concentrirtem Salzwasser und liess auf die Oberfläche des einen vorsichtig Süsswasser giessen. Solange diese künstlichen Salzseen von der Sonne nicht beschienen wurden, zeigten sich keine Veränderungen, nach der Insolation erhielt ich folgende Daten:



	Salzwasserteich, auf der Oberfläche mit Süsswasserschicht:		Reiner Salzwasserteich:	
	auf der Oberfläche	unten	auf der Oberfläche	unten
23. Juli, Vorm. 10 <sup>h</sup>	25° C.	30° C.	25° C.	27° C.
23. Juli, Nachm. 6 <sup>h</sup>	26	35	29	29
24. „ „ 6 <sup>h</sup>	27	34	28,5	29
25. „ „ 6 <sup>h</sup>	28	33	29	29

Auf die Oberfläche *beider* Teiche wurde hierauf frisches Süsswasser gegossen, da dasselbe zum Teil verdunstet war:

28. Juli Nachm. 6 <sup>h</sup>	29° C.	36° C.	29° C.	36° C.
29. „ „ 6 <sup>h</sup>	28	36	28	36
30. „ „ 6 <sup>h</sup>	29	35	29	37

Dieser Versuch führte also zu dem überraschenden Resultate, dass sich reines Süss- und reines Salzwasser von der Sonne nicht über 30° C. zu erwärmen vermochte, während, wenn auf der Oberfläche der Sole eine Süsswasserschicht vorhanden war — wie dies bei unseren Szovátaer Salzseen thatsächlich der Fall ist — die Temperatur bereits einige Centimeter unter der Oberfläche um 8—9° C. stieg, die Wärmeschicht demnach eine ähnliche Lage einnahm, wie im *Medve See*.

Zur Erwärmung der Salzseen ist somit ausser der Sonne eine auf der concentrirten Salzlösung schwimmende Süsswasser- oder schwach salzige Wasserschicht eine wesentliche Bedingung, sie ist die Vermittlerin und dient gleichzeitig zum Schutz.

Die Erfahrung lehrt weiter, dass die Temperatur unten um so höher steigt, je grösser die specifische Gewichts-differenz der beiden Flüssigkeiten ist; mit der Differenz verringert sich auch die Temperatur. Nimmt das obere Süsswasser, eventuell die sehr verdünnte Salzwasserschicht an Mächtigkeit zu, so ist dementsprechend die Maximaltemperatur der mittleren Schicht niedriger, wie dies der *Mogyoróser See* zeigt.

Ist jedoch die specifisch leichte Schicht über dem concentrirten Salzwasser sehr mächtig, übersteigt sie 2 m, wie beim *Schwarzen See*, so unterbleibt die Erwärmung der mittleren Schicht beinahe vollständig und das Wasser des Sees erwärmt sich annähernd so, wie in den bisher bekannten Seen.

Unsere Seen sind ein schönes Beispiel dafür, wie gering-

fügig die Wärmeleitung in Flüssigkeiten ist: kann Wärme in einer Flüssigkeit nicht durch Strömung sich ausbreiten, so kann sie überhaupt nicht von der Stelle und es können dann an dem Orte, wo die Wärme in die Flüssigkeit hineingebracht wird, sehr hohe Temperaturen entstehen.

Ich theilte meine Beobachtungen, Untersuchungen und die daraus resultirten Hauptdaten meinem Freunde Dr. P. Lenard, Professor der Physik an der Universität zu Kiel, noch Anfangs September, vor der Publication der Arbeit in der ungarischen Akademie der Wissenschaften, mit und bekam von ihm sogleich eine Antwort, in der er schreibt, dass die Sonnenstrahlung als Wärmequelle zur Erklärung der Erscheinung wirklich vollkommen ausreiche, wie eine kleine Berechnung zeige.

Die Sonnenstrahlen, sichtbare und auch ultrarote zusammengekommen, werden nämlich von Wasser und Kochsalzlösung absorbirt, besonders die ultraroten Teile, aber nicht so stark, dass das Eindringen der Strahlen nicht bis zu einer gewissen Tiefe stattfinden könnte. Die Hauptsache ist, dass die Sonnenstrahlen nicht die äusserste Oberfläche der Seen allein erwärmen, sondern eine ganze grosse, dicke Schicht an der Oberfläche. Wäre nun die Flüssigkeit homogen, so würde das Wärme nach oben steigen und sich dort immer ansammeln. Die Oberfläche ist aber ein Ort starken Wärmeverlustes durch Verdunstung, wobei ja Wärme verbraucht wird. Jedoch auch ohne Verdunstung wird Wärme an die Luft abgegeben und durch die Luftströmung gleich fortgeführt. Dies ist der Grund, warum in gewöhnlichen Seen und im Meere keine so starke Erhitzung des Wassers resultirt, wie in unseren Salzseen. In diesen Seen ist nun das Salzwasser, welches durch die Verschluckung der Sonnenstrahlen warm wird, durch sein hohes specifisches Gewicht verhindert, aufzusteigen und an den Ort des Wärmeverlustes, die Oberfläche, zu kommen; es kann die tagsüber ihm fortwährend zugeführte Wärme nur durch Leitung nach oben und unten hin weitergeben. Eben die wässrigen Flüssigkeiten leiten jedoch die Wärme schlecht, fast so viel, wie gar nicht, und daher ergibt sich die grosse Aufspeicherung der Wärme in der obersten Salzsolenschicht.

Folgende kleine Berechnung zeigt, dass die Erklärung die quantitative Probe gut aushält.

Nach meinen Temperaturmessungen herrscht in der Oberfläche ein Temperaturgefälle von etwa  $0,4^{\circ}$  C. auf jedes Centimeter ( $21^{\circ}$  auf 0,52 m oder  $15^{\circ}$  auf 0,4 m, was dasselbe ist). Da nun das Wärmeleitungsvermögen von Wasser und sehr annähernd auch von Kochsalzlösung gleich 0,0012 Cal. pro  $\text{cm}^2$  und Secunde ist, muss durch jedes Quadratcentimeter der Oberflächenschicht hinauswandern die Wärmemenge:

$$0,0012 \times 0,4 = 0,00048 \text{ Cal.}$$

in der Secunde oder 0,03 Cal. pro Minute oder 2 Cal. pro Stunde; *mehr aber nicht.*

Wäre also z. B. die heisse Schicht nur 1 cm dick, so würde sie sich doch nur um  $2^{\circ}$  in der Stunde durch Leitung abkühlen, wenn Nachts die Insolation aufhört.

Nach unten geht sehr viel weniger, weil dort das Temperaturgefälle um vieles geringer gefunden wurde.

Betrachten wir nun die Wärmezufuhr. Diese beträgt (nach Langley) rund 0,04 Cal. pro Secunde und  $\text{cm}^2$  bei senkrechtem Einfall der Sonnenstrahlen auf ganz hohen Bergen; im Tiefland etwa die Hälfte davon, 0,02 Cal. Nehmen wir wegen der Schiefe der Strahlen davon nur die Hälfte, 0,01 Cal., und wegen der Nachtzeit wieder bloss die Hälfte gleich 0,005 Cal. Vergleicht man nun die 0,005 Cal. Wärmezufuhr mit dem 0,00048 Cal. Wärmeverlust, so sieht man, dass die Wärmezufuhr etwa neunmal so gross ist, als der Wärmeverlust und dass die Salzsole auf diese Weise sich bedeutend zu erwärmen im stande ist. —

Erwägen wir nun, dass die specifische Wärme der concentrirten Kochsalzlösung um vieles kleiner ist, als die der verdünnten, und noch kleiner, als die des Wassers: so ist leicht einzusehen, dass die Salzlösung, je concentrirter sie ist, um so weniger Calorien benötigt, um sich um  $1^{\circ}$  zu erwärmen und die Geschwindigkeit der Erwärmung beim Beginn der Sonnenstrahlung, etwa im Frühjahr, grösser wird.

*Je concentrirter das Salzwasser im Vergleiche zu der auf ihr schwimmenden Süsswasserschicht ist, um so wärmer wird hauptsächlich durch Absorption die mittlere Wasserschicht.*

Und es scheint, dies sei gleichzeitig der Grund dafür, dass die Maximaltemperatur dort liegt — bei 1,32 m —, wo das specifische Gewicht, der Procentgehalt der Salzlösung am grössten und die specifische Wärme am geringsten ist.

Obige Erklärung genügt zwar zum Verständnis der Erscheinung vollkommen, doch halte ich es nicht ausgeschlossen, dass auch andere Einflüsse zur Erhöhung der Temperatur in geringem Maasse beitragen. So könnte z. B. die auf der Oberfläche schwimmende Süswasserschicht als eine Sammellinse gedacht werden, die die Sonnenstrahlen in der Tiefe des Sees sammelt, auch hat die Voraussetzung, dass die Brechung der schiefen Sonnenstrahlen an den gegen die Tiefe immer dichter werdenden Solenschichten zur Erwärmung der Flüssigkeit beiträgt, einige Wahrscheinlichkeit für sich.

*Da also diese Salzseen die Wärme der Sonne in grösserem Maasse sammeln und längere Zeit in sich festhalten, müssen sie, die natürlichen ebenso, wie die künstlichen, als Wärmeaccumulatoren betrachtet werden.* Und ich bezweifle nicht, dass eine derartige Aufspeicherung der Sonnenwärme ausser der concentrirten Kochsalzlösung auch in anderen Flüssigkeiten und Lösungen möglich ist, wenn die Verhältnisse so gegeben werden, wie sie an unseren Salzseen zu beobachten sind. Ebenso kann die Sonne bei manchem Studium der Erscheinung im Laboratorium durch eine andere Wärmequelle, z. B. eine elektrische Lampe, ersetzt werden.

Solche warmen Salzseen — Wärmeaccumulatoren — können überall, wo kalte Salzseen vorhanden sind, durch Daraufleitung von Süswasser hergestellt werden. Wo Salzquellen und Salzwasserbrunnen oder aber Steinsalz zur Verfügung steht, ist dies durch Sammeln der Sole in künstlichen Bassins, bez. Lösen des Steinsalzes in Wasser und Daraufleitung von Süswasser ebenfalls möglich.

Die Kenntnis dieser Wärmeaccumulatoren kann dereinst vielleicht einen Modus ergeben, wie unsere grösste Wärmequelle, die Sonne, zu häuslichen und industriellen Zwecken benutzt und wie eine heutzutage verlorengehende Wärme gesammelt und aufgespeichert werden könnte. Auch wäre die grössere Verbreitung und Benutzung warmer Salzäder sowohl von ökonomischem, als auch sanitärem Standpunkte von grossem Nutzen.

Budapest, Chemisches Laborat. d. k. ung. geologischen Anstalt, November 1901.

(Eingegangen 13. December 1901.)

## 12. Ueber Ionisirung von Gasen durch Ionenstoss; von J. Stark.

### I. Das bewegte Ion als Ionisator.

1. *Einleitung.* — Die Ionentheorie der Elektrizität gründet sich auf die *Hypothese* des freien Elektrizitätsteilchens. Dessen bleiben sich ihre Vertreter ebenso gut bewusst wie ihre Gegner. Für ihre Vertreter besitzt die Ionenhypothese nicht einen Wert an sich, sondern lediglich einen heuristischen und systematischen. Sowie eine andere Hypothese sich findet, die das gleiche und noch mehr leistet, sei sie als ein leistungsfähigeres Instrument zur Erforschung der Erscheinungen willkommen und sei die Ionenhypothese zur Seite oder in Reserve gestellt.

Bezüglich des Mechanismus der elektrischen Strömung hat sich in den letzten Jahren eine bedeutungsvolle Wandlung der Anschauungen in den Köpfen vollzogen, welche neuen Erkenntnissen zugänglich sind. Man hat erkannt, dass die Art der elektrischen Strömung in den elektrolytischen und metallischen Leitern, die durch das Ohm'sche Gesetz geregelt ist, nicht die einzig mögliche Art ist, dass vielmehr in den Gasen die Elektrizität in einer anderen Weise strömen kann, welche wesentlich von der bisher bekannten verschieden ist. Ihren Gipfelpunkt findet diese Erkenntnis in der modernen Auffassung der Kathodenstrahlen als eines elektrischen Convectionsstromes, der losgelöst von der erzeugenden Kraft eines elektrischen Feldes auftreten kann.

Ist mit der elektrischen Convection oder den Ionenstrahlen für die Forschung ein neues grosses wichtiges Gebiet bereits gewonnen und schon fleissig bearbeitet, so stehen wir gegenwärtig in der Erschliessung eines nicht minder grossen und wichtigen Gebietes; dies ist die Ionisirung, die Schaffung freier Ionen aus neutralen Teilchen. Wir stehen hier erst in den Anfängen; das experimentelle Material auf diesem Gebiete ist noch gering. Aufgabe der vorliegenden Abhandlung ist es, theoretische Gesichtspunkte für die experimentelle Forschung

zu liefern, in Fortsetzung eines früheren Beitrages<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand.

2. *Definitionen.* — *Elektron* ist der Name für das Elementarquantum, das an Masse ungefähr tausendmal kleiner ist als das chemische Atom; das Elektron kann frei wie in den Kathodenstrahlen sein, oder gebunden innerhalb des chemischen Atoms, wie im Zeemanphänomen. *Ion* ist der Name für das freie Elektrizitätsteilchen, ohne Rücksicht auf die Masse; die Ionentheorie ist also die Theorie der freien Elektrizitätsteilchen.

*Ionisierung* heisst der Vorgang, in dem aus einem neutralen Teilchen freie positive und negative Ionen gewonnen werden. *Ionisator* heisst ein Agens, welches Ionisierung zu bewirken vermag; Röntgen-, Becquerelstrahlen sind beispielsweise Ionisatoren; ein Ionisator ist auch der Stoss eines bewegten Ions oder kurz ein bewegtes Ion. *Ionisation* ist die Zahl der Ionen in der Volumeneinheit.

*Ionenenergie*  $e_i$  heisst die Energie, welche zwei Ionen nach vollendeter Ionisierung in Bezug aufeinander besitzen. *Ionisierungsarbeit*  $a_i$  möge (in Abänderung der in dem früheren Beitrag gegebenen Definition) diejenige Arbeit heissen, welche bei der Ionisierung aufgewendet wird. Sie wird im allgemeinen nicht ganz in die potentielle Ionenenergie verwandelt;  $a_i$  ist darum in der Regel grösser als  $e_i$ .

Ein Ionisator stellt zusammen mit einem zu ionisierenden Teilchen einen Energietransformator oder *Energiewandler* dar. Es wird bei der Ionisierung Energie des Ionisators in potentielle Ionenenergie verwandelt; so wird bei der Ionisierung durch Ionenstoss kinetische Energie des stossenden Ions in potentielle der neugeschaffenen Ionen verwandelt. Das Verhältnis  $e_i/a_i$  heisst der *Wirkungsgrad eines Ionisators*. Bestimmt man für verschiedene Ionisatoren die Energiemenge, welche notwendig ist zur Schaffung zweier freier Ionen, so erhält man verschiedene Werte. Man bestimmt eben die entsprechenden Ionisierungsarbeiten  $a_i$ , diese und damit die *Wirkungsgrade der einzelnen Ionisatoren sind voneinander verschieden*.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 4. p. 402. 1901.

Wiederholt sei der wichtige Satz: ein Ionisator kann nur dann Ionisirung herbeiführen, wenn seine Energie oberhalb eines bestimmten Minimums oder Grenzwertes liegt, oberhalb der kleinsten zulässigen Ionisierungsarbeit; unterhalb der Ionenenergie kann sie nie liegen.

3. *Abhängigkeit der Ionenenergie.* — Die Ionenenergie nimmt ab, wenn die absolute Temperatur der neutralen Teilchen wächst. Sie hängt ferner ab von der Art des Ionenpaares, ist also für verschiedene Gase verschieden unter sonst gleichen Verhältnissen. Sie hängt drittens ab von der Art des Mediums, von dem das zu ionisierende neutrale Teilchen umgeben ist. Ueber die Abhängigkeit der Ionenenergie von der Art des Mediums sei hier mit specieller Beziehung auf die Ionisirung durch ein bewegtes Ion folgendes ausgeführt.

Ist ein neutrales Gasmolecül rings nur umgeben von anderen gleichartigen Moleculen und wird es mit ultravioletttem Licht ionisirt, so hat für seine Ionen die Ionenenergie einen bestimmten Wert. Dieser Wert ist kleiner, wenn in der Nähe des zu ionisierenden Teilchens bereits ein freies Ion vorhanden ist, mögen im übrigen ringsum auch nur gleichartige Molecüle sich befinden. Das freie Ion setzt also durch seine Gegenwart die Ionenenergie herab, es wirkt *katalytisch*, wie man sich ausdrücken kann. Dieser Fall liegt nun offenbar immer vor bei Ionisirung durch ein bewegtes Ion; dieses wirkt also in zweierlei Weise, einmal durch sein Wirkungsfeld erniedrigend auf die Ionenenergie, zweitens ionisierend durch seine kinetische Energie. Die Ionisirung kann sich, wie in den zwei vorstehenden Fällen angenommen ist, im Innern eines Gases vollziehen, sie kann aber zweitens auch in der Grenzschicht eines Gases gegen einen anderen Körper, beispielsweise an der Oberfläche eines Metalles, erfolgen. In diesem Fall kommt neben dem Gas noch das Metall als umgebendes Medium in Betracht bezüglich der Ionenenergie. Das Metall beeinflusst die Ionisirung eines Gases an seiner Oberfläche und zwar begünstigt es sie; es setzt nämlich wie ein freies Ion durch seine Gegenwart als *Katalysator* die Ionenenergie herab. *An der Oberfläche eines Metalles ist also die Ionenenergie kleiner als im Innern des Gases.* Demgemäss ist die kleinste zulässige Ionisierungsarbeit für ein stossendes Ion im Innern eines



Gases grösser als an der Oberfläche eines Metalles. Für das positive Ion in Luft beträgt sie im Innern der Luft ungefähr  $7,5 \cdot 10^{-10}$  Erg, an Platin  $4,9 \cdot 10^{-10}$  Erg.

Die Herabsetzung der Ionenenergie durch die katalytische Wirkung eines freien Ions oder eines Metalles lässt sich energetisch ungezwungen erklären. Doch ist hier nicht der Platz hierzu.

4. *Ionisirungsspannung, freie Weglänge.* — Damit ein bewegtes Ion durch seinen Stoss unter Abgabe von kinetischer Energie ein neutrales Teilchen ionisiren kann, muss seine kinetische Energie oberhalb eines gewissen Minimums liegen, dem kleinsten zulässigen Wert der Ionisierungsarbeit. Diese Forderung lässt sich noch anders formuliren, indem man sie auf den Ursprung der kinetischen Energie aus einem Felde elektrischer Spannung umschreibt.

Wie ein neutrales Gasteilchen, so stösst auch ein Ion auf seinem Wege durch das Gewimmel der Moleküle mit anderen Teilchen zusammen und ändert dabei den Betrag seiner kinetischen Energie. Die zwischen zwei unmittelbar aufeinander folgenden Zusammenstössen durchlaufene Wegstrecke heisst die freie Weglänge des Ions. Indem ein Ion, angetrieben von der Kraft des Feldes, dem elektrischen Spannungsgefälle, eine Spannungsdifferenz durchläuft, wird elektrische Energie des Feldes an dem Ion in kinetische Energie verwandelt. Die kinetische Energie des im Spannungsfelde fallenden Ions kann indes nicht unbegrenzt anwachsen, da das Ion bei jedem Zusammenstoss wieder Energie abgibt; das Ion kann immer nur auf seiner Weglänge zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstössen Energie in kinetischer Form an sich ansammeln. Das Maximum seiner kinetischen Energie besitzt es immer unmittelbar vor dem Zusammenstoss. Und dieses Maximum ist gleich der bis dahin freidurchlaufenen Spannungsdifferenz. Oder seien wir genauer. Das Ion durchlaufe frei die Spannungsdifferenz  $\Delta V_f$ , gemessen in Volt, ferner sei seine Ladung  $\epsilon = 4,2 \cdot 10^{-10}$  in elektrostatischen Einheiten; seine kinetische Energie in Erg beträgt dann

$$e_k = \epsilon \cdot \frac{\Delta V_f}{800} = \frac{4,2 \cdot 10^{-10}}{300} \cdot \Delta V_f.$$

Damit die kinetische Energie eines Ions das zur Ionisierung notwendige Minimum überschritten hat, muss also das Ion ein Minimum von Spannungsdifferenz frei ohne Zusammenstoss durchlaufen haben. Dieses Minimum von Spannungsdifferenz  $\Delta V_m$  heisse Ionisierungsspannung. Diese ist offenbar verschieden für verschiedene Gase, für das positive und das negative Ion; sie hat im Innern eines Gases einen anderen Wert als an der Oberfläche eines Metalles, eben je nach dem verschiedenen Wert der Ionenenergie.

Bemerkt sei noch folgendes. Im Vorstehenden und auch im Folgenden ist die kinetische Energie eines Ions

$$e_k = \frac{1}{2} \mu v^2 = \epsilon \cdot \Delta V_f$$

gesetzt. Dies ist natürlich nicht genau richtig. Ein Teil der elektrischen Arbeit wird in magnetische Energie des Ionenfeldes verwandelt, dazu mag bei sehr grossen Geschwindigkeiten auch Ausstrahlung von Energie eintreten. Aber immerhin dürfen wir für die hier in Betracht kommenden Fälle  $e_k = \epsilon \cdot \Delta V_f$  mit Annäherung setzen.

5. *Kraft und Ionisierung.* — Bis in die neueste Zeit herein hat sich die Vorstellung erhalten, die Moleküle eines Gases werden, speciell im elektrischen Funken, von der elektrischen Kraft in Ionen zerrissen, wenn diese über eine gewisse Grenze steigt; und im Anschluss daran hat man von dielektrischer Festigkeit und ähnlichen Dingen gesprochen.

Man muss nun in der That theoretisch die Möglichkeit zugeben, dass die elektrische Kraft so gross sein kann, dass sie die neutralen Teilchen in Ionen zerreisst. Indes ist diese Möglichkeit bis jetzt noch nicht verwirklicht worden. Ehe nämlich das elektrische Spannungsgefälle jene Höhe erreicht hat, wird bereits ein Gas durch die von jenem angetriebenen Ionen ionisirt. Es sind ja in einem Gase immer einige wenige Ionen vorhanden; diese setzt das Spannungsgefälle in Bewegung, erteilt ihnen, entsprechend ihrer freien Weglänge, kinetische Energie und durch deren Vermittelung ionisirt sie dann das Gas. Am besten werden diese Verhältnisse vielleicht durch das nachstehende Diagramm (Fig. 1) klar gemacht.

$x$  ist die Richtung im Raume, senkrecht dazu ist die elektrische Spannung bezogen auf die Ladung  $e$  aufgetragen,

und zwar ist eine lineare Beziehung zwischen  $x$  und  $V$  angenommen.  $M$  ist ein neutrales Molekül,  $N$  bez.  $P$  ist das negative bez. positive Ion, das aus  $M$  gewonnen wird;  $a$  ist der kleinste Abstand zwischen beiden, bei welchem sie frei sind. Durch  $E_1, E_2$  sei der Abfall der potentiellen Ionenenergie dargestellt, durch  $(E_1 - E_2)$  diese selbst. Wie man sieht, reicht

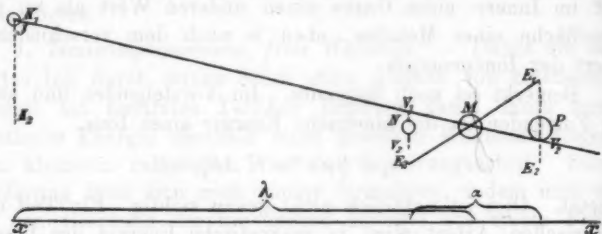


Fig. 1.

die auf der Strecke  $a$  liegende Spannungsdifferenz  $(V_1 - V_2)$  nicht aus, um die Ionenenergie  $(E_1 - E_2)$  zu schaffen. Um gleichwohl die Ionisierungsarbeit leisten zu können, wendet die elektrische Kraft mit Hülfe des Ions  $J$  das Hebelgesetz an. Indem sie an dem Ion längs des Weges  $K_2 M = \lambda$  arbeitet, sammelt sie an diesem Energie in kinetischer Form an im Betrage  $(K_1 - K_2)$ , und mit dieser wird dann die Ionisierungsarbeit an  $M$  durch den Stoss des Ions geleistet. Der directe Beitrag der Kraft zur Ionisierungsarbeit ist gleich  $(V_1 - V_2)$ .

Indem durch die elektrische Kraft das Ion in Bewegung gesetzt wird, integrirt es über die Kraft längs seines freien Weges; das Ion summiert also hierbei an sich Energie, es dient als Energieaccumulator. Mit der grossen Energiemenge, die auf diese Weise an einem Ion angesammelt werden kann, können dann auch grosse Arbeitsleistungen vollbracht werden. Die kinetische Energie, die an einem Ion angesammelt werden kann, ist um so grösser, je grösser die von ihm frei durchlaufene Spannungsdifferenz ist.

Das Minimum von Spannungsdifferenz, das zum Ende der Ionisierung von einem Ion frei durchlaufen sein muss, oder kurz die Ionisierungsspannung  $\Delta V_m$  ist eine Grösse, die zwar mit der Ionisation ein wenig veränderlich, aber in der Hauptsache für ein Gas bei gegebener Temperatur eine charakteristische

Contante ist. Unter der Annahme, dass das Spannungsgefälle auf der Strecke  $\lambda$  constant ist, kann man setzen

$$\Delta V_m = \lambda \frac{dV}{dx}.$$

Diese Beziehung enthält folgende Sätze. Bei gegebener mittlerer freier Weglänge des Ions kann bei Gegenwart einiger Ionen das Spannungsgefälle in einem Gase nicht über einen bestimmten maximalen Wert gesteigert werden, ohne dass Ionisierung und damit eine elektrische Strömung eintritt. Sind sehr wenig Ionen zufällig vorhanden, so kann es für einige Zeit, aber nicht dauernd, über jenen Wert gesteigert werden, es hat dann der sogenannte Entladeverzug statt. Das maximale Spannungsgefälle in einem Gase ist um so grösser, je kleiner die mittlere freie Weglänge der Ionen in ihm ist. Wie die Ionisierungsspannung, so ist bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur auch das maximale Spannungsgefälle eine charakteristische Grösse für ein Gas.

Bemerkt sei noch folgendes. Es ist nicht möglich, die Ionisierung, wie es J. J. Thomson thut, räumlich mit der elektrischen Kraft zu verknüpfen, die Ionisierung als Function der örtlichen Kraft darzustellen. Wie leicht zu sehen ist und wie ich schon mehrmals betont habe (Ann. d. Phys. 4. p. 11. 1901; Physik. Zeitschr. 2. p. 666. 1901), besteht zwischen der Kraft und der Ionisierung durch Ionenstoss ein räumlicher Gangunterschied. Die Ionisierung ist eben ein energetischer Vorgang. Kraft und Ionisierung zu einander in Beziehung zu bringen, hat nur für räumliche Constanz des Spannungsgefälles Sinn, so in der ungeschichteten positiven Lichtsäule.

6. *Das positive und das negative Ion als Ionisator.* — Sowohl das positive wie das negative Ion vermögen durch ihren Stoss unter Abgabe von kinetischer Energie ein neutrales Gas-  
 teilchen zu ionisiren. Doch ist ihr Ionisierungsvermögen verschieden gross. Einmal unterscheiden sie sich ja hinsichtlich ihrer freien Weglänge, sie integriren dadurch auf verschieden langen Strecken über das Spannungsgefälle, durchlaufen verschieden grosse Spannungs differenzen frei, sammeln also verschieden grosse Mengen kinetischer Energie in sich an. Aber auch wenn sie eine gleich grosse Spannungs differenz frei durch-  
 laufen haben, ist ihr Ionisierungsvermögen verschieden gross (Physik. Zeitschr. 2. p. 17. 1900; Ann. d. Phys. 4. p. 410. 1900).

Nach den vorliegenden Erfahrungen ist die Ionisierungsspannung für ein negatives Ion beträchtlich kleiner als für ein positives. In Luft ist beispielsweise die Ionisierungsspannung für ein negatives Ion ungefähr 50 Volt, für ein positives ungefähr 530 Volt. Der Wirkungsgrad des negativen ionisierenden Ions ist also viel grösser als derjenige des positiven.

Sind an einer Stelle in einem Gase sowohl positive wie negative Ionen vorhanden und findet dort Ionisierung durch Ionenstoss unter dem Antrieb des elektrischen Feldes statt, so kommen dort als Ionisator lediglich die negativen Ionen in Betracht. Denn das Spannungsgefälle kann nur wenig über denjenigen Wert steigen, bei welchem Ionisierung durch die negativen Ionen eintritt, und kann wohl kaum bis zu dem viel höheren Wert steigen, welcher für die positiven Ionen notwendig ist. *Diese können nur in solchen Partien als Ionisatoren auftreten, wo die negativen Ionen noch eine geringe kinetische Energie besitzen, weil sie von ihnen erst ausgehen, während die positiven in diese Partien mit grosser kinetischer Energie eintreten.*

Dafür, dass die negativen Ionen bessere Ionisatoren sind als die positiven, ist der Grund in der speciellen Beschaffenheit der Ionenart zu suchen. In den Fällen von Ionisierung, die hier zur Sprache kommen, ist das negative Ion fast ausnahmslos ein freies Elektron und als solches mag es gemäss seiner geringen Masse vielleicht wie eine Bombe in das Gefüge eines neutralen Molecüls hineinschiessen und an einzelnen Teilen desselben angreifen, während dies dem positiven Ion wegen seiner grösseren Masse nicht möglich ist.

7. *Temperatur der bewegten Ionen.* — Wärme eines Gases bedeutet uns kinetische Energie seiner Teilchen. Die mittlere kinetische Energie eines Gasteilchens setzen wir proportional der absoluten Temperatur. Statt von der kinetischen Energie eines Gasteilchens können wir demnach von der absoluten Temperatur des Teilchens sprechen. Die mittlere kinetische Energie eines Gasteilchens bei der absoluten Temperatur 1 beträgt  $2,3 \cdot 10^{-16}$  Erg (Drude, Planck).

Es ist interessant, die kinetische Energie oder, anders gesagt, die Temperatur von Ionen in einem elektrischen Felde zu berechnen. Im Folgenden ist wieder die Annäherung ein-

geführt, dass die gesamte elektrische Arbeit in kinetische Energie verwandelt werde, wenn es die Spannungsdifferenz  $\Delta V$ , frei durchläuft.

$\Delta V$ , Volt	Erg	Absol. Temp.	Bemerkungen
	$2,8 \cdot 10^{-16}$	1	
	$6,7 \cdot 10^{-14}$	$2,9 \cdot 10^3$	Zimmertemperatur
	$9,7 \cdot 10^{-13}$	$4,2 \cdot 10^3$	Lichtbogen
1	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^3$	
282	$3,2 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^5$	Ionisierungsspannung des positiven Ions in Stickstoff an Platin
30 000	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^5$	Negatives Ion in Röntgenröhren

Man sieht, dass man an den Ionen in Gasen, indem man sie eine Spannungsdifferenz frei durchlaufen lässt, ganz riesige Temperaturen herstellen kann. Doch ist wohl zu beachten, dass sich diese Temperaturen nur an den Ionen, nicht gleichzeitig auch an den Gasmolekülen finden; die mittlere Temperatur des durchströmten Gases kann, entsprechend der geringen Zahl der Ionen im Vergleich mit der Gesamtzahl der Moleküle, eine niedrige sein. Diese Ansicht, welche schon früher vermutungsweise von mehreren Forschern geäußert und speciell von A. Wüllner<sup>1)</sup> mit Bezug auf das elektrische Leuchten der Gase vertreten wurde, habe ich in neuer Form bereits an einem anderen Orte<sup>2)</sup> mit Nachdruck wieder aufgenommen.

Bei der hohen Temperatur, welche die bewegten Ionen annehmen können, ist es verständlich, dass sie Atome und Moleküle zu intensivem Leuchten durch ihren Anschlag erregen. Treffen die negativen Ionen mit ihrer riesigen Geschwindigkeit in Röntgenröhren auf einen festen Körper, so dürfen wir ganz neue Erscheinungen erwarten. Und wie das Leben der Moleküle in der Temperatur des Lichtbogens aufhört, so werden bei der hohen Temperatur der bewegten Ionen chemische Atome in elementare Bestandteile zerlegt, sie werden ionisiert.

1) A. Wüllner, Wied. Ann. 34. p. 651. 1888.

2) J. Stark, Physik. Zeitschr. 2. p. 233. 1900.

## II. Ionisirung im Innern eines durchströmten Gases.

1. *Allgemeines.* — Ein schlagendes Beispiel dafür, dass Ionen durch ihren Stoss neutrale Gasteilchen ionisiren können, bieten die Ionenstrahlen, speciell die Kathodenstrahlen. Diese ionisiren ein von ihnen durchsetztes Gas in hohem Maasse. Indes können die Ionenstrahlen als elektrische Convectionsströme auch losgelöst von dem Felde einer elektrischen Strömung auftreten. Und hier möge nur die Ionisirung durch Ionenstoss innerhalb einer elektrischen Strömung betrachtet werden.

In einem durchströmten Gase sind zwei Hauptfälle von Ionisirung möglich. Diese kann statthaben im Innern eines Gases oder an seiner Grenzfläche gegen ein Metall. Wir betrachten zuerst jenen Fall.

Findet im Innern eines durchströmten Gases Ionisirung durch Ionenstoss statt, so sind dort ja sowohl positive wie negative Ionen vorhanden. Der Abfall der Spannung ist ein derartiger, dass die negativen Ionen eine so grosse kinetische Energie annehmen, dass sie durch ihren Stoss zu ionisiren vermögen. Damit auch die positiven Ionen durch ihren Stoss ionisiren könnten, müsste der Abfall der Spannung ein viel grösserer sein. *Im Innern eines durchströmten Gases wirken darum nur die negativen, nicht die positiven Ionen ionisirend, gleichmässiger Querschnitt vorausgesetzt.*

Die Ionisirung durch die negativen Ionen kann hierbei in zweierlei Weise erfolgen. Entweder kann sie gleichmässig in allen aufeinander folgenden Querschnitten sich abspielen oder sich auf specielle Partien beschränken. Im ersten Fall *ist sie ungeschichtet und liefert die ungeschichtete positive Lichtsäule*, im zweiten *ist sie geschichtet und ergiebt die geschichtete positive Lichtsäule*. Der Fall, dass ein durchströmtes Gas an einzelnen Stellen Querschnittsverringerungen hat, sei hier bezüglich der Ionisungsverhältnisse nicht näher besprochen. Doch bietet seine Behandlung auf Grund der hier angestellten Ueberlegungen keine Schwierigkeit.

2. *Ungeschichtete Ionisirung.* — Bei der ungeschichteten Ionisirung sind auf eine längere Strecke die Verhältnisse räumlich constant; es ist kein Querschnitt vor dem anderen ausgezeichnet. Demgemäss ist auch das Spannungsgefälle räum-



lich constant. Ist  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge der negativen Ionen,  $dV/dx$  das Spannungsgefälle, so muss

$$\lambda \cdot \frac{dV}{dx} > \Delta V_m$$

sein. In dieser Gleichung bedeutet  $\Delta V_m$  das Minimum von Spannungsdifferenz, welches von einem negativen Ion frei durchlaufen sein muss, damit es ein neutrales Gasteilchen ionisiren kann.  $\Delta V_m$  hängt natürlich ab von der Natur des betreffenden Gases; es ist auch für ein und dasselbe Gas bei constanter Temperatur etwas veränderlich mit der Ionisation und zwar nimmt es ab, wenn diese zunimmt.

$\lambda \cdot (dV/dx)$  kann in der ungeschichteten positiven Lichtsäule nie kleiner sein als  $\Delta V_m$ , sich diesem Werte aber beliebig nähern. Wegen des an anderer Stelle zu erörternden Einflusses der Begrenzung auf die Ionisation in der positiven Lichtsäule, muss  $\lambda \cdot (dV/dx)$  oder lediglich  $dV/dx$ , das Spannungsgefälle, um so grösser sein, je kleiner der Querschnitt ist. Für grosse Querschnitte ist  $\lambda(dV/dx)$  nahezu gleich  $\Delta V_m$  und darum nahezu unabhängig von der Stromstärke, da  $\Delta V_m$  sich nur wenig mit der Ionisation ändert. Für nicht zu grosse Ionisation kann man zudem  $\lambda = k/p$ , umgekehrt proportional dem Gasdruck setzen. Für grosse Querschnitte und kleine Aenderungen der Stromstärke der ungeschichteten positiven Lichtsäule gilt darum mit Annäherung

$$\frac{k}{p} \cdot \frac{dV}{dx} = \Delta V_m = \text{const.},$$

oder es ist das Spannungsgefälle proportional dem Drucke.<sup>1)</sup> Für grössere Aenderungen der Stromstärke und für kleine Querschnitte gilt diese einfache Beziehung nicht mehr.

3. *Geschichtete Ionisirung.*<sup>2)</sup> — In der ungeschichteten Ionisirung treffen in allen Querschnitten negative Ionen mit einer

1) Vgl. J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) 1. p. 368. 1901; J. Stark, Physik. Zeitschr. 2. p. 664. 1901.

2) An früherer Stelle (Ann. d. Phys. 5. p. 110. 1901) habe ich bereits die Schichtung behandelt. Wo meine vorstehenden Ausführungen abweichen von den früheren, haben jene zu gelten. Insonderheit nehme ich die Erklärung zurück, dass die negativen Ionen speciell nur von den dunkeln Räumen ausgehen, weil hier die Kraft gross sei. Ueber die Verteilung des Spannungsgefälles im Zusammenhalt mit derjenigen der Ionisation sei in einer besonderen Mitteilung die Rede.

zur Ionisirung ausreichenden kinetischen Energie ein, gleichzeitig gehen auch von einem jeden Querschnitt negative Ionen mit einer kleinen Geschwindigkeit aus, um nach der freien Durchlaufung einer genügenden Spannungsdifferenz in einem anderen Querschnitt ebenfalls ionisierend zu wirken. Nun ist folgendes möglich. Ausgehend von angenähert demselben Querschnitt können negative Ionen angenähert die gleiche Weglänge frei durchlaufen und dann vermöge ihrer kinetischen Energie angenähert in demselben Querschnitt das Gas ionisiren. Diese Ionisirungspartie ist dann wieder mit Annäherung ein Querschnitt, von dem Ionen ausgehen und eine Spannungsdifferenz frei durchlaufen, um darauf in einer neuen Ionisirungspartie ihre kinetische Energie durch Zusammenstoss abzugeben. Auf diese Weise entstehen in dem durchströmten Gas ausgezeichnete Partien; es bilden sich einzelne Ionisirungspartien aus, diese gehen in der Richtung von der Kathode zur Anode allmählich in Teile mit sehr geringer Ionisirung über und auf diese folgt dann wieder in schroffem Uebergang der Anfang der nächsten Ionisirungspartie.

Diese Art von Ionisirung im Innern eines durchströmten Gases heisst geschichtet, sie liegt vor in der geschichteten positiven Lichtsäule. Man sieht, sowie einmal die Schichtung gegeben ist, bleibt sie bei constanter Spannung auch bestehen.

*Der leuchtende, der Kathode zugekehrte Teil einer positiven Schicht ist eine Ionisirungspartie, in ihrem dunklen Ende ist die Ionisirung gering. Von dem Anfang einer Schicht, der Ionisirungspartie, gehen negative Ionen aus, durchlaufen die Schicht frei und geben in dem Anfang der nächst folgenden Schicht ihre kinetische Energie bei der Ionisirung durch Zusammenstoss ab. Eine jede Schicht bedingt durch ihre negativen Ionen und der an diesen in ihr vollbrachten Arbeitsleistung die Ionisirung in der nächst folgenden Schicht. Der ersten Schicht werden die ionisirenden negativen Ionen von der Kathode her geliefert.*

*Im leuchtenden Anfang einer Schicht ist die kinetische Energie der von der vorausgehenden Schicht her einfallenden negativen Ionen am grössten, demgemäss auch die von diesen hervorbrachte Ionisirung und die aus dieser resultirende Ionisation<sup>1)</sup>,*

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 3. p. 507. 1900. Nach J. J. Thomson's Theorie (Phil. Mag. (5) 47. p. 267. 1899) ist das Gegenteil der Fall.

aus dem gleichen Grunde ist hier auch das Leuchten des Gases am stärksten.

Von dem Anfang einer Schicht gehen negative Ionen aus, durchlaufen bis in den Anfang der nächsten — im Durchschnitt genommen — eine Spannungsdifferenz frei und kommen dann hier zum Zusammenstoss. Die Spannungsdifferenz zwischen dem Anfang einer Schicht und dem Anfang der nächsten, oder die Spannungsdifferenz, welche auf der Länge einer Schicht liegt, stellt angenähert die Ionisirungsspannung dar, welche die negativen Ionen im Innern eines Gases unter den gegebenen Umständen frei durchlaufen müssen, um ionisiren zu können. Aus den bis jetzt vorliegenden in dieser Hinsicht noch sehr kümmerlichen Messungen seien folgende Zahlen mitgeteilt, die nur roh angenähert sind. In einem Falle war die mittlere auf einer positiven Schicht liegende Spannung für reinen Stickstoff<sup>1)</sup> 45 Volt, für Wasserstoff<sup>2)</sup> 35 Volt.

Die Länge einer positiven Schicht stellt nach dem Vorausgehenden angenähert, nicht genau die mittlere freie Weglänge der negativen Ionen unter den gegebenen Verhältnissen dar. Sie hängt von dem Gasdruck und vor allem auch von der Ionisation ab, worauf ich bereits an anderer Stelle (Physik. Zeitschr. 2. p. 236. 1900) hingewiesen habe. Wichtig ist ferner für eine Theorie der Schichtung die Erkenntnis, dass in dem dunklen Ende einer jeden Schicht elektrische Convection stattfindet. Doch sei hier nicht weiter darauf eingegangen. Eine Theorie der Schichtung wäre verfrüht. Wir dürfen zufrieden sein, wenn wir zu einer systematischen experimentellen Erforschung der Erscheinung leitende theoretische Gesichtspunkte haben.

4. *Abhängigkeit der Schichtenlage.* — In der geschichteten Ionisirung oder in der geschichteten positiven Lichtsäule wirken als Ionisatoren lediglich die negativen, nicht die positiven Ionen. Hieraus erklären sich folgende Erscheinungen.

Die Lage der ersten Schicht wird durch die negativen Ionen bestimmt, welche von der Kathode herkommen, sie hängt darum ab von den Ionisungsverhältnissen an der Kathode. Je weiter sich das negative Glimmlicht von der Kathode weg erstreckt, desto weiter rückt von dieser die erste

1) W. P. Graham, Wied. Ann. 64. p. 49. 1898.

2) H. A. Wilson, Phil. Mag. (5) 49. p. 505. 1900.

Schicht und mit ihr die ganze positive Lichtsäule ab. Verschiebt man die Kathode, so verschiebt sich mit ihr die geschichtete positive Lichtsäule, wie wenn sie fest mit ihr verbunden wäre. Verschiebt man die Anode, so bleiben bei Constanthaltung der Stromstärke die Schichten unverändert liegen; aus der Anode wachsen neue Schichten heraus, in ihr verschwinden bereits vorhandene, je nachdem sie sich von der Kathode entfernt oder sich ihr nähert.

Taucht man eine Metallsonde in eine Schicht und verschiebt sie in ihr gegen die Kathode zu, so nimmt sie beim Uebergang in die nächste Schicht auf eine kurze Strecke die Schicht, aus der sie herauszutreten sucht, mit. Und mit dieser werden alle nach der Anode zu folgenden Schichten um ebensoviel verschoben, während die nach der Kathode zu folgenden unverändert liegen bleiben. Verlängert man eine Schicht, indem man ihr Gas durch einen Heizkörper stark erwärmt, so schiebt sie die nach der Anode zu liegenden Schichten zurück, die nach der Kathode zu liegenden verschiebt sie nicht (Ann. d. Phys. 3. p. 236. 1900). Taucht man eine Sonde kurz vor dem Anfang einer Schicht in die positive Lichtsäule, so fängt man den auf die Sonde auftreffenden Teil der negativen Ionen vor der Schicht ab; diese erhält nicht die zur Ionisirung nötige Energiezufuhr. Darum wird durch die Einführung der Sonde die Ionisirung gestört, die Schichte bewegt sich gegen die Sonde zu und haftet sich an sie.

### III. Ionisirung in der Grenzfläche eines durchströmten Gases.

1. *Allgemeines.* — Aus der Grenzschicht eines durchströmten Gases gegen eine Metallelektrode werden die mit diesen gleichnamigen Ionen beständig weggeführt. Soll sie darum an dieser nicht verarmen, so müssen in ihr beständig wieder neue erzeugt werden. Dies kann durch den Stoss der entgegengesetzt geladenen Ionen geschehen, welche sich auf die Metallelektrode zu bewegen. Man hat dann Ionisirung durch Ionenstoss in der Grenzfläche des Gases. *In diesem Fall können unmittelbar der Oberfläche des Metalles nur die Ionen eines Vorzeichens ionisierend wirken und zwar diejenigen, welche auf die Elektrode sich zu bewegen; denn diese allein können hier eine grosse kinetische Energie besitzen nach freier*

Durchlaufung einer genügend grossen Spannungsdifferenz. Die von der Elektrode wegwandernden Ionen können es nicht, da sie unmittelbar an der Metalloberfläche erst sich zur freien Durchlaufung einer Spannungsdifferenz auf den Weg machen und darum erst ausserhalb der Grenzschicht eine grössere kinetische Energie angenommen haben. *In der Grenzfläche eines durchströmten Gases können aus diesem Grunde auch die positiven Ionen als Ionisatoren auftreten.*

Es sind nun zwei Fälle von Ionisirung durch Ionenstoss in einer Grenzfläche oder kurz von *Grenzionisirung* zu unterscheiden. Einmal können die an der Grenzfläche ionisirenden Ionen von einer entfernt liegenden Ionisirungspartie irgend welcher Art herkommen. In diesem Falle hat man lediglich die Ionisirung an der Grenzfläche in das Auge zu fassen, man hat eine *einfache Grenzionisirung*. Zweitens können jene Ionen in einigem Abstand von der Elektrode selbst erst wieder durch Ionenstoss erzeugt werden müssen. In diesem Falle hat man eine *zweifache Grenzionisirung*. Unmittelbar an der Oberfläche liegt eine Ionisirungspartie, in ihr wirken die auf die Elektrode zuwandernden Ionen. Etwas davon entfernt parallel mit ihr im Innern des Gases ist eine zweite Ionisirungspartie; in ihr wirken die Ionen entgegengesetzten Zeichens, welche von der Elektrode aus der ersten Ionisirungspartie herkommen. *Die zwei Ionisirungspartieen bedingen sich gegenseitig, die eine liefert der anderen die in ihr zur Ionisirung notwendigen Ionen; indem diese die Spannungsdifferenz zwischen den zwei Ionisirungspartien frei durchlaufen, nehmen sie die zur Ionisirung notwendige kinetische Energie an. Diese Spannungsdifferenz ist gleich der Ionisirungsspannung derjenigen Ionen, welche zur Ionisirung mehr kinetische Energie benötigen, also der positiven.* Denn für die negativen Ionen reicht zur Ionisirung eine viel kleinere Spannungsdifferenz aus. Die Spannungsdifferenz, welche frei durchlaufen, die positiven Ionen zur Ionisirung befähigt, reicht darum auch für die negativen Ionen aus, erteilt ihnen eine viel grössere kinetische Energie als sie zur Ionisirung eigentlich benötigen.

Bei der einfachen Grenzionisirung zeigt sich der Einfluss der Gegenwart des Metalles auf die Ionisierungsarbeit. Bei der zweifachen Grenzionisirung gilt dies nur für die erste

Ionisierungspartie, welche unmittelbar an der Metallfläche liegt; die zweite Ionisierungspartie liegt bereits im Innern des Gases.

2. *Zweifache Grenzionisierung an der Kathode.* — Dieser Fall kommt vor beim Glimmstrom und beim negativen Spitzenstrom; der Vorgang ist hier und dort der gleiche. Er sei im nachstehenden für den Glimmstrom bei niedrigen Drucken behandelt. Hier treten nämlich für unser Auge die zwei Ionisierungspartien soweit auseinander, dass wir sie unterscheiden können, während sie bei höheren Drucken mikroskopisch nahe beieinander liegen.

Fig. 2 stellt die Lichtverteilung an einer Drahtkathode dar. Unmittelbar an dieser liegt die erste in Luft gelblich leuchtende Kathodenschicht, auf diese folgt der dunkle Kathodenraum, auf diesen die negative Glimmschicht. Fig. 3 stellt einen Ausschnitt aus diesen Gebilden dar.

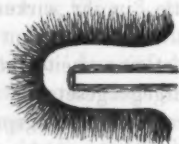


Fig. 2.

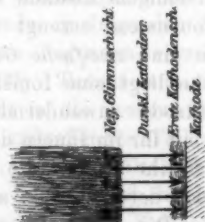


Fig. 3.

Um Raum zu sparen, beschränke ich mich auf eine kurze Charakteristik der Ionisierungsverhältnisse; ihre Begründung ergibt sich leicht aus den oben entwickelten Principien.

Von der negativen Glimmschicht gehen positive Ionen aus, durchlaufen den dunklen Kathodenraum frei, vermöge der hierbei angenommenen grossen kinesischen Energie ionisiren sie an der Kathodenoberfläche in der ersten Kathodenschicht das Gas. Von dieser Ionisierungspartie gehen hinwiederum negative Ionen aus, durchlaufen in entgegengesetzter Richtung den dunklen Kathodenraum frei und ionisiren in der negativen Glimmschicht vermöge ihrer grossen kinetischen Energie das Gas. Die negative Glimmschicht ist eine Ionisierungspartie, welche bereits im Innern des Gases liegt. Negative Glimmschicht und erste Kathodenschicht bedingen sich gegenseitig, indem sie einander die



Ionen zur Ionisirung liefern (vgl. Thomson, l. c.). Gemäss der grossen kinetischen Energie der positiven Ionen hier, der negativen dort, ist hier wie dort die Ionisirung und damit auch die Ionisation gross; in der negativen Glimmschicht dagegen viel grösser, da die negativen Ionen nach Durchlaufung der gleichen Spannungsdifferenz wie sie für die positiven Ionen notwendig ist, eine grössere kinetische Energie angenommen haben, als sie eigentlich benötigen. Hier wie dort leuchtet das Gas unter dem Stoss der hoch temperirten Ionen.

Das Minimum von Spannungsdifferenz zwischen negativer Glimmschicht und Kathode, der normale Kathodenfall, ist die Ionisierungsspannung der positiven Ionen für das betreffende Gas gegen das betreffende Metall; multiplicirt mit der Ionenladung giebt er das Minimum von kinetischer Energie, welches die positiven Ionen zur Ionisirung notwendig haben. In dem normalen Kathodenfall tritt die katalytische Wirkung der Metalle zu Tage; er ist eine für ein Gas und ein Metall charakteristische Constante, wie die nachstehenden Zahlen (Metalle geordnet nach dem Kathodenfall in steigender Reihe) zeigen.

	Alkalien	Al	Mg	Cu	Pt
Stickstoff			207		232
Wasserstoff			168		298

Die vorstehenden Zahlen sind nur angenähert richtig, da in ihnen die Spannungsdifferenz im Betrage von etwa 25 Volt enthalten ist, welche einer elektromotorischen Kraft in der Grenzschicht entspricht. Wie man sieht, ist die katalytische Wirkung eines Metalles, die Erniedrigung der Ionisierungs- spannung, um so grösser, je mehr das Metall chemisch activ ist. Ohne diese katalytische Wirkung eines Metalles wäre die Ionisierungsspannung der positiven und negativen Ionen eine Constante für ein Gas ohne Rücksicht auf das Metall der Elektrode und hier ebenso gross, wie im Gasinnern.

Der Abstand zwischen Kathode und dem Saum des negativen Glimmlichtes, die Diche des dunklen Kathodenraumes, ist mit Annäherung gleich der mittleren freien Weglänge der positiven Ionen unter den gegebenen Verhältnissen. Bei kleiner Ionisation



(geringe Stromdichte, normaler Kathodenfall) wird sie angenähert umgekehrt proportional dem Gasdruck sein; mit zunehmender Ionisation (zunehmender Stromdichte) wird sie kleiner.

Zur Unterstützung der hier vorgetragenen Anschauungen und hinwiederum zu ihrer eigenen Erklärung seien folgende Erscheinungen besprochen.

Bringt<sup>1)</sup> man in das negative Glimmlicht einen Körper, beispielsweise einen Stift parallel mit der plattenförmig gedachten Kathode, so wird dadurch die Strömung nicht geändert. Verschiebt man den Stift nach der Kathode zu, so ist das gleiche der Fall, solange er innerhalb der negativen Glimmschicht sich befindet. Tritt er aber in den dunklen Kathodenraum, so wirft er einen Schatten auf die Kathode; in seiner Projection auf diese fehlt das Licht der ersten Kathodenschicht. Zuvor konnten nämlich von dem zwischen Stift und Kathode liegenden Teil des negativen Glimmlichtes positive Ionen ausgehen und in der ersten Kathodenschicht ionisierend wirken; ist kein Glimmlicht mehr zwischen Stift und Kathode, so werden die positiven Ionen durch den Stift von der Kathode abgeschirmt.

Hat man eine plattenförmige Kathode senkrecht gestellt zu einem cylindrischen Rohr, so erhält man bei höheren Drucken und genügender Stromstärke folgende Glimmlichtverteilung. Der dunkle Kathodenraum reicht noch nicht an die Rohrwandung, die Kathode ist ganz mit Glimmlicht bedeckt. Bei Abnahme des Gasdruckes nimmt die Dicke des dunklen Kathodenraumes zu; man erhält bei niedrigem Drucke folgende Verhältnisse. Die Dicke des Kathodendunkelraumes ist grösser als der Abstand des Plattenrandes von der Rohrwand. Das negative Glimmlicht und die erste Kathodenschicht haben sich auf die centrale Partie der vorderen Kathodenseite concentrirt.

Man liest nun häufig, dass das negative Glimmlicht erst nur einen Teil der Kathode bedecke, mit abnehmendem Druck sich über die ganze Kathodenoberfläche ausdehne, dann aber sich wieder zusammenziehe und schliesslich nur von dem centralen Teil der Kathode ausgehe. Ich möchte mit Nach-

1) A. Wehnelt, Wied. Ann. 67. p. 421. 1899.

druck dagegen protestiren, dass man dies als das normale Verhalten des negativen Glimmlichtes hinstellt. Es ist vielmehr vollkommen abnormal und bedingt durch die Dimensionen der Kathode und des Stromgefässes. Ueberschreitet nämlich einmal die Grenze des Kathodendunkelraumes die Rohrwand, schiebt sich also diese gleichsam zwischen negatives Glimmlicht und Kathode, so können von dieser Seite keine positiven Ionen mehr kommen und an der Kathode ionisirend wirken und damit muss nach dieser Seite auch die Aussendung negativer Ionen und damit die Entwicklung des negativen Glimmlichtes aufhören. An der betreffenden Stelle der Rohrwand bildet sich dann eine starke negative Ladung. Wählt man um die Kathode herum den Gasraum genügend tief, so ist auch bei den niedrigsten Drucken die ganze Oberfläche der Kathode mit Glimmlicht bedeckt und sendet von allen Punkten Kathodenstrahlen aus.

3. *Zweifache Grenzionisirung an der Anode.* — Dieser Fall kommt nur im positiven Spitzenstrom bei höheren Drucken vor. Bei niedrigen Drucken ist er aus dem weiter unten angegebenen Grunde bis jetzt noch nicht sicher beobachtet worden. Bei höherem Druck liegen aber die zwei Ionisirungspartien so nahe bei einander, dass wir sie mit unserem Auge nicht trennen können. Nichts desto weniger müssen wir uns über diesen Fall von Ionisirung folgende Vorstellungen bilden.

*Bei der zweifachen Grenzionisirung an der Anode liegt unmittelbar an deren Oberfläche eine Ionisirungspartie, in welcher die negativen auf die Anode zuwandernden Ionen das Gas ionisiren; etwas davon entfernt im Innern des Gases liegt die zweite Ionisirungspartie, in welcher die positiven Ionen ionisiren.* Beide Ionisirungspartien bedingen sich gegenseitig. Die Spannungsdifferenz zwischen beiden ist wieder gleich der Ionisirungsspannung der positiven Ionen. Da aber diese nunmehr im Innern des Gases wirken, nicht wie bei der Kathode an der Oberfläche des Metalles, so ist das Minimum von Spannungsdifferenz, das sie zum Ende der Ionisirung frei durchlaufen müssen, nunmehr grösser; sie werden bei der Ionisirung nicht mehr durch die katalytische Wirkung des Metalles unterstützt. Da bei den höheren Drucken die zwei Ionisirungspartien sehr nahe bei einander liegen, so lässt sich jene Ionisirungsspannung

mit Hülfe einer Sonde nicht direct bestimmen; man erhält mit dieser auch einen ausserhalb des Ionisierungsgebietes liegenden Spannungsbetrag. Man kann sie indess durch Extrapolation erhalten, indem man mit einer Sonde für verschiedene Drucke die Spannungsdifferenz zwischen der positiven Spitze und einem benachbarten Punkte bestimmt und deren Grenzwert für sehr kleine Drucke sucht. Mit abnehmendem Druck wächst nämlich einmal das Ionisierungsgebiet an die Sonde heran, andererseits wird der Abfall der Spannung ausserhalb jenes Gebietes kleiner. Für Luft hat als solchen Grenzwert E. Warburg<sup>1)</sup> 530 Volt gefunden; dies ist also bei Vernachlässigung elektromotorischer Kräfte in der Grenzschicht angenähert die Ionisierungsspannung der positiven Ionen im Innern der Luft, 340 Volt ist sie in der Grenzfläche gegen Platin. Dieser Unterschied macht es schwer bei niedrigem Gasdruck einen positiven Spitzenstrom zu erhalten; es tritt nämlich dann leicht zweifache Grenzionisierung an der Kathode auf und macht die grössere Spannung beanspruchende zweifache Ionisierung an der positiven Spitze überflüssig, indem sie an die Anode negative Ionen zu einer einfachen Grenzionisierung liefert.

4. *Einfache Grenzionisierung an der Anode.* Kommen an einer Elektrode von einer Ionisierungspartie im Innern des durchströmten Gases Ionen an, so können sie an der Metalloberfläche mit so grosser kinetischer Energie eintreffen, dass sie dort das Gas durch ihren Stoss ionisieren. Dies ist der Fall der einfachen Grenzionisierung. Hierbei brauchen nicht die auf diese Weise an der Elektrode erzeugten Ionen entgegengesetzten Zeichens selbst in einigem Abstand im Gasinnern die heranfliegenden Ionen durch Ionisierung zu liefern.

*Der Fall der einfachen Grenzionisierung kommt lediglich an der Anode vor.* Hier nämlich können die negativen Ionen, welche beispielsweise von dem negativen Glimmlicht, der positiven Lichtsäule herkommen oder im Gasinnern durch einen secundären Ionisator erzeugt wurden, schon nach Durchlaufung einer kleinen Spannungsdifferenz ionisierend wirken, bei welcher die kinetische Energie der positiven Ionen noch lange nicht zur Ionisierung ausreicht. Umgekehrt kann an der Kathode

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 2. p. 295. 1900.

nicht die von den positiven Ionen frei durchlaufene Spannungsdifferenz, behufs einfacher Ionisirung genügend gross werden, ohne dass gleichzeitig, oder vielmehr schon viel früher, auch die kinetische Energie der negativen Ionen zur Ionisirung ausreichend gross wird und so zweifache Ionisirung eintritt.

Wie wir oben gesehen haben, ist die Ionisirungsspannung der negativen Ionen im durchströmten Gas kleiner als 50 Volt. Wie die Ionisirungsspannung der positiven Ionen an einem Metalle kleiner ist als im Gasinnern, so ist zu erwarten, dass auch diejenige der negativen Ionen an einem Metall, infolge von dessen katalytischer Mithülfe, kleiner ist als im Gasinnern. Dies ist in der That der Fall; bereits wenige Volt frei durchlaufener Spannungsdifferenz befähigen das negative Ion an der Anode zur Ionisirung. J. S. Townsend<sup>1)</sup> ionisirte ein verdünntes Gas zwischen zwei nahgestellten Elektroden mit Röntgenstrahlen und bestimmte diejenige Spannungsdifferenz oder Elektrodenspannung, bei welcher die Stromstärke den Zustand der Sättigung verlassend, wieder zu wachsen begann. Diese Spannungsdifferenz war die Ionisirungsspannung, welche die negativen Ionen frei durchlaufen mussten, um an der Oberfläche der Anode das Gas ionisiren zu können. Als Wert dieser Ionisirungsspannung für Luft an Messing giebt Townsend 5 Volt an. Dieser Wert dürfte allerdings zu klein sein.

Im Glimmstrom und im negativen Spitzenstrom ist die Anode in der Regel mit einer Lichthaut bedeckt; diese rührt her von der Ionisirung durch die auf die Anode zuschiessenden Ionen. Bringt man unmittelbar vor die Anode einen festen Körper, beispielsweise einen Stift, so wirft dieser einen Schatten auf die Anode, indem er die auf seine Projection zuschiessenden negativen Ionen abschirmt.<sup>2)</sup> Den Anodenfall des Glimmstromes (20—40 Volt) darf man nicht gleich der Ionisirungsspannung der negativen Ionen setzen, nicht einmal mit Annäherung, da diese hier von der Grössenordnung der inneren elektromotorischen Kraft in der Grenzschicht ist.

Ueber die Erniedrigung der Ionisirungsspannung an der Oberfläche eines Metalles durch dessen katalytische Wirkung

1) J. S. Townsend, Phil. Mag. (6) 1. p. 198, 630. 1901.

2) C. Skinner, Phil. Mag. (5) 50. p. 572. 1900.

seien im Anschluss an das vorhergehende noch folgende Bemerkungen gemacht.

Bringt man einen Metallstift in den Gang der negativen Ionen, so wird an seiner Oberfläche die Ionisierung begünstigt. Da, wo die negativen Ionen noch nicht die zur Ionisierung notwendige Energie bei Abwesenheit des Metalles haben, wie in dem dunklen Teil einer positiven Schicht, können sie bei Anwesenheit des Metalles bereits ionisierend wirken. Ionisieren sie auch bei Abwesenheit des Metalles das Gas, so wird die Ionisierung durch Einführung eines Metalles an dessen Oberfläche verstärkt; Kathodenstrahlen ionisieren eine Gasschicht an einer Metallfläche stärker als im Gasinnern, auch wenn ihre Reflexion in Abzug gebracht wird. Es ist endlich zu erwarten, dass auch andere Ionisatoren als die stossenden Ionen in der Grenzschrift eines Gases gegen ein Metall eine kleinere Ionisierungsarbeit zu leisten haben, als im Gasinneren; dies mag von der Ionisierung durch Temperatur an einem erhitzten Körper und bei der Ionisierung durch ultraviolette und Röntgenstrahlen gelten.

5. *Ionisierung im Lichtbogen.* Den Lichtbogen habe ich bereits in meiner ersten Mitteilung (Ann. d. Phys. 4. p. 402. 1901) für eine selbständige Strömung erklärt, in welcher die Ionisierung durch den Stoss bewegter Ionen gegeben wird. In ihm wirken allerdings neben dem Ionenstoss auch die hohe Temperatur der neutralen Teilchen und das ultraviolette Licht ionisierend; insonderheit *hat an der negativen Elektrode eine kräftige lichtelektrische Zerstreuung statt*, denn wie das Lichtbogenlicht an negativ geladenen von ihm bestrahlten kalten Leitern Zerstreuung hervorbringt, so wirkt es mit noch viel grösserer Intensität an dem eigenen negativen weissglühenden Pol. Indes der ausschlaggebende Ionisator im Lichtbogen, der dessen grosse Ionisation bedingt und dem das ultraviolette Licht und die hohe Temperatur ihre Existenz verdanken, ist der Stoss bewegter Ionen. Dies kann man sich in folgender Weise klar machen.

Die Ionen im Lichtbogen besitzen jedenfalls keine kleinere mittlere kinetische Energie oder absolute Temperatur als die neutralen Teilchen. *Da sie sich in einem elektrischen Felde bewegen, so ist ihre kinetische Energie kurz vor dem Zusammen-*

stoss mit anderen Theilchen dank der frei durchlaufenen Spannungsdifferenz sogar immer grösser als die mittlere und auch maximale kinetische Energie der neutralen Theilchen; diese können darum von jenen beständig kinetische Energie zugeführt erhalten zum Ersatz der von ihnen durch Strahlung und Leitung verlorenen Energie. Vermöge ihrer grösseren kinetischen Energie wirken die Ionen viel stärker ionisirend als die neutralen Theilchen; auf sie ist aus diesem Grunde in erster Linie die grosse Ionisation im Lichtbogen zurückzuführen.

Als selbständige Strömung ist der Lichtbogen nicht unterhalb eines Minimalwertes der Elektrodenspannung möglich. Der Minimalwert der Elektrodenspannung des Lichtbogens für einen sehr kleinen Elektrodenabstand ist die Ionisierungsspannung der in ihm als Ionisator thätigen Ionen unter den gegebenen Verhältnissen (Temperatur, Art des Mediums); er liegt zwischen 30 und 40 Volt. Welcher Art diese ionisirenden Ionen im Lichtbogen, ob sie positiv oder negativ sind, dem Gas oder Metaldampf entstammen, hat die experimentelle Forschung zu ermitteln; jedenfalls sind im Lichtbogen auch freie negative Elektronen vorhanden infolge der lichtelektrischen Zerstreuung an der weisssglühenden Kathode.

Göttingen, den 15. November 1901.

(Eingegangen 14. December 1901.)

13. *Ueber die Benutzung stehender Capillarwellen auf Flüssigkeiten als Beugungsgitter und die Oberflächenspannung von Wasser und Quecksilber; von Alfred Kalähne.*

Einleitung.

Für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Wellen, welche sich auf Flüssigkeitsoberflächen bewegen, hat Lord Kelvin<sup>1)</sup> auf Grund hydrokinetischer Betrachtungen die Formel abgeleitet

$$(1) \quad v^2 = g \frac{\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{\alpha}{\sigma},$$

in welcher  $v$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit,  $g$  die Beschleunigung der Schwere,  $\lambda$  die Wellenlänge,  $\alpha$  die Oberflächenspannung,  $\sigma$  die Dichte der Flüssigkeit bedeutet. Aus derselben folgt, wenn man für  $v$  den Wert  $\lambda \cdot N$  einsetzt ( $N$  ist die Schwingungszahl der Wellen),

$$\lambda^3 \cdot N^2 = \frac{g \cdot \lambda}{2\pi} + \frac{2\pi \alpha}{\lambda \sigma}.$$

Mit Hülfe dieser Gleichung kann man die Oberflächenspannung  $\alpha$  aus der Länge und der Schwingungszahl der Oberflächenwellen bestimmen:

$$(2) \quad \alpha = \frac{\lambda^3 N^2 \sigma}{2\pi} - \frac{g \lambda^3 \sigma}{4\pi^2}.$$

Wenn  $\lambda$  unterhalb eines gewissen Wertes liegt, so ist das zweite Glied der rechten Seite klein gegen das erste, stellt also nur ein Correctionsglied dar, und die Länge der Ober-

1) Lord Kelvin (W. Thomson), Phil. Mag. 42. p. 368. 1871.



flächenwellen hängt in diesem Fall wesentlich nur von der Oberflächenspannung ab. Kelvin bezeichnet diese kurzen Wellen als Capillarwellen. Sie sind vor Aufstellung obiger Formel bereits von Faraday<sup>1)</sup> und Scott Russel<sup>2)</sup> beobachtet worden.

Die Kelvin'sche Formel ist mehrfach geprüft und bestätigt gefunden, und die Methode der Capillarwellen daraufhin von Lord Rayleigh, Matthiessen und anderen<sup>3)</sup> zur Bestimmung der Oberflächenspannung angewandt worden. In jüngster Zeit hat Hr. L. Grunmach<sup>4)</sup> auf diese Weise die Oberflächenspannung von Wasser, Quecksilber und anderen Flüssigkeiten gemessen, indem er eine von Matthiessen angegebene Methode der Erzeugung von stehenden Wellen benutzte und die Messung der Wellenlänge sehr verfeinerte. Die Wellen werden durch zwei an den Zinken einer tönenden Stimmgabel befestigte Spitzen erzeugt, welche 1—2 mm tief in die Flüssigkeit eintauchen; man erhält dann durch Interferenz der beiden Kreiswellensysteme das bekannte Hyperbelsystem stehender Wellen. Die Entfernung je zweier benachbarter Rippungen bez. Knotenlinien in der Axe gemessen ist die Länge der Capillarwellen, welche von den Spitzen ausgehen. Hr. Grunmach misst dieselbe mit einem Mikroskop, in dessen Focalebene zwei bewegliche Fadenkreuze angebracht sind, welche auf zwei symmetrisch zur Mittellinie gelegene Rippungen eingestellt werden, während ein dritter ebenfalls beweglicher Spinnwebfaden die Entfernung der so fixirten Punkte zu messen erlaubt.

Die Hauptschwierigkeit der sehr genau ausgeführten Messungen liegt dabei in der Einstellung der beiden Fadenkreuze auf identische Stellen der beiden Rippungen; weicht z. B. diese Einstellung um nur 0,05 mm von der richtigen ab bei einer Wellenlänge von ca. 1,4 mm wie sie Hr. Grunmach bei Quecksilber gehabt hat, so bedeutet das in dem

1) M. Faraday, Pogg. Ann. 26. p. 193. 1832.

2) S. Russel, Rep. Brit. Assoc. 12. p. 19. 1842.

3) Bezüglich der Literatur vergleiche man die Arbeit von L. Grunmach, sowie die Zusammenstellung im zweiten Teil der vorliegenden.

4) L. Grunmach, Ann. der Phys. 3. p. 660. 1900.

von ihm mitgeteilten Beispiel auf p. 666, wo ein Intervall von 5  $\text{\AA}$  gemessen wird, einen Fehler von 0,01 mm in der Wellenlänge, also nach p. 663 einen Fehler von 2,5 Proc. für Quecksilber, von 1,5 Proc. für Wasser in der Grösse der Oberflächenspannung. Fehler von dieser Grösse sind allerdings wohl durch möglichst gleichmässige Beleuchtung zu vermeiden und bei der Sorgfalt, mit der die Beobachtungen gemacht sind, auch ausgeschlossen.

Die Regelmässigkeit und Ruhe des nach der Methode von Matthiessen erzeugten Systems stehender Wellen gab nun die Veranlassung zu untersuchen, ob man nicht den mittleren Teil desselben, in welchem die Hyperbeln nur wenig von geraden Linien abweichen, als Reflexionsgitter benutzen und aus der Ablenkung der Beugungsbilder eines mit homogenem Lichte beleuchteten Spaltes die Wellenlänge der Capillarwellen, welche hier die Rolle der Gitterconstanten spielt, ableiten kann. Das Ergebnis dieser Untersuchung, welche ich auf Anregung des Hrn. Geh. Rat Quincke mit Wasser und Quecksilber ausgeführt habe, war durchaus zufriedenstellend und zeigt, dass diese Methode, welche frei ist von dem oben besprochenen möglichen Fehler der Grunmach'schen und anderen Messungen, einer sehr grossen Genauigkeit fähig ist. Ich möchte nicht unterlassen, Hrn. Geh. Rat Quincke für sein reges Interesse an dieser Arbeit sowie für die Ueberlassung der zum Teil ihm selbst gehörenden Apparate an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

#### Berechnung der Wellenlänge aus der Ablenkung der Beugungsbilder.

Die Berechnung der Wellenlänge, welche bis auf eine kleine Correction (vgl. p. 452) gleich der Gitterconstanten ist, erfolgt nach der bekannten Formel für ebene Gitter. Fallen parallele Lichtstrahlen der Wellenlänge  $\lambda$  unter dem Winkel  $\varphi$  auf ein ebenes Reflexionsgitter mit der Constante  $\gamma$  auf, so erhält man Lichtmaxima, d. h. Beugungsbilder der Lichtquelle in denjenigen Richtungen  $\psi_m$ , welche bestimmt sind durch die Gleichung

$$(3) \quad m\lambda = \gamma (\sin \varphi - \sin \psi_m) = 2\gamma \sin \frac{\varphi - \psi_m}{2} \cdot \cos \frac{\varphi + \psi_m}{2}.$$

$\varphi$  und  $\psi_m$  sind die Winkel zwischen Gitternormale und einfallendem Strahl bez. zwischen Gitternormale und Richtung des  $m^{\text{ten}}$  Beugungsbildes, die Ordnungszahl  $m$  hat die Werte 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2 \dots$  Durch Einführung der Beugungswinkel  $\delta_m$

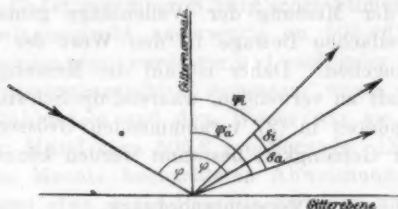


Fig. 1.

(Winkel zwischen der Richtung des  $m^{\text{ten}}$  und  $0^{\text{ten}}$  Beugungsbildes) erhält man, wenn man noch die zwischen dem  $0^{\text{ten}}$  Beugungsbild und der Normale gelegenen Winkel ( $\psi < \varphi$ ) mit dem Index  $i$ , die anderen ( $\psi > \varphi$ ) mit dem Index  $a$  versieht, die Gleichungen:

$$(4a) \quad m\lambda = 2\gamma \sin \frac{\delta_a}{2} \cdot \cos \left( \varphi + \frac{\delta_a}{2} \right),$$

$$(4i) \quad m\lambda = 2\gamma \sin \frac{\delta_i}{2} \cdot \cos \left( \varphi - \frac{\delta_i}{2} \right).$$

Der Index  $m$  ist bei beiden  $\delta$  weggelassen worden, die Ordnungszahl  $m$  hat nur noch positive Werte.

Die Discussion dieser Gleichungen zeigt, dass, falls  $m\lambda/2\gamma$  klein ist gegen 1 (was bei unseren Versuchen immer zutrifft),  $\delta_a$  und  $\delta_i$  die grössten Werte annehmen, wenn  $\varphi$  nahe gleich  $90^\circ$  ist. Deshalb und um bei den nicht metallisch reflectirenden Flüssigkeiten möglichst helle Bilder zu erhalten, wurde der Einfallswinkel der Lichtstrahlen annähernd gleich  $80^\circ$  gemacht. Es ist nicht zweckmässig, noch näher an  $90^\circ$  heranzugehen, weil dann Fehler in der Bestimmung von  $\varphi$  sich stärker geltend machen. Eine Unsicherheit von  $1'$  im Werte von  $\varphi$  hat aber bei  $\varphi = 80^\circ$  bereits eine Unsicherheit von etwa 1,7 Promille für  $\cos \varphi$  zur Folge.

Aus den Gleichungen (4) findet man  $\gamma$ , welches bis auf die später zu besprechende Correction gleich der Länge der Capillarwellen  $\Lambda$  ist, und daraus nach (2) die Oberflächenspannung  $\alpha$ . Da man zwei Beugungswinkel  $\delta_i$  und  $\delta_a$  misst,

so erhält man zwei unabhängige Werte der Wellenlänge  $\lambda$  und  $\lambda_a$ , welche innerhalb der Beobachtungsfehler einander gleich sein müssen. Aus der Thatsache, dass  $\alpha$  wesentlich der dritten Potenz von  $\lambda$  proportional ist, folgt, dass alle Fehler, welche bei der Messung der Wellenlänge gemacht werden, mit dem dreifachen Betrage in den Wert der Oberflächenspannung eingehen. Daher ist auf die Messung von  $\lambda$  die grösste Sorgfalt zu verwenden, während die Schwingungszahl  $N$  sowie die anderen in (2) vorkommenden Grössen leicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden können.

#### Versuchsanordnung.

##### A. Erzeugung der Wellen.

Die Versuchsanordnung war folgende: Auf einem Steinpfeiler ruht auf drei Stellschrauben ein nach den Angaben Grunmach's angefertigtes Holzstativ, das die Stimmgabel trägt, an deren vertical nach unten gerichteten Zinken zwei Stahlnadeln mit Wachs befestigt sind. Da es aus einem später zu erörternden Grunde wünschenswert ist, den Spitzenabstand möglichst gross zu machen, so sind die Nadeln schräg aufgeklebt und ihre Enden umgebogen, sodass sie senkrecht eintauchen. Der Spitzenabstand beträgt 7 cm. Unabhängig von diesem Stativ ist auf demselben Pfeiler das Gefäss mit der Flüssigkeit aufgestellt. Gewöhnlich wurden runde Glasschalen mit ebenem Boden benutzt, zuerst eine von 23 cm Durchmesser und 3 cm Höhe, später eine kleinere (20 cm bez. 2 cm); einige Versuche machte ich mit einer Schale aus Berndorfer Reinickel (Bratpfanne), deren Durchmesser und Höhe 20 cm bez. 3 cm waren.

Ich benutzte durchweg eine elektromagnetisch erregte Stimmgabel von 510 ganzen Schwingungen in der Secunde, nachdem die Versuche mit anderen Stimmgabeln, welche durch Anschlagen mit einem Korkhammer erregt wurden, fehlgeschlagen waren. Der Misserfolg rührte hauptsächlich von dem schnellen Abklingen her, wodurch die Beobachtungen ausserordentlich erschwert wurden. Dazu kam noch die Gefahr, dass das Anschlagen die mit Wachs an den Zinken befestigten Spitzen lockern und verschieben konnte, wohingegen bei der elektromagnetischen Gabel diese Befestigungsart genügende Sicher-

heit bot und keine Schwierigkeiten bereitete. Ebenso wenig habe ich Schwierigkeiten gehabt durch plötzliche Aenderungen der Schwingungszahl infolge wechselnder Magnetisirung oder anderer Ursachen. Durch Zählung der Schwebungen, welche die Gabel mit einer König'schen Stimmgabel machte, deren Schwingungszahl anderweitig zu 508,46 pro Secunde bestimmt worden war, wurde vor und nach jeder Beobachtungsreihe die Schwingungszahl  $N$  gemessen; wegen der Belastung mit den Stahladeln und dem Wachs war sie etwas kleiner als 510, im Mittel etwa 505,2 pro Secunde. Die grössten im Laufe eines Monats beobachteten Abweichungen von dieser Zahl betragen etwa  $\pm 0,4$  Promille und sind auf den Einfluss der Temperatur sowie vielleicht auch wechselnder Magnetisirung zurückzuführen.

#### B. Optischer Teil der Versuchsanordnung.

Als Lichtquelle dient ein mit Natriumlicht (Bunsenbrenner mit Sodaperle) beleuchteter horizontaler Spalt am Ende eines Collimatorrohres. Die von ihm ausgehenden Strahlen fallen, durch die Collimatorlinse parallel gemacht, unter einem Einfallswinkel von ca.  $80^\circ$  auf den mittleren Teil des Wellensystems und gelangen von hier durch Reflexion in das Beobachtungsfernrohr, in dem man wegen der Kleinheit der Beugungswinkel zugleich mit dem Mittelbild des Spaltes (0<sup>te</sup> Beugungsbild) zwei Reihen von Beugungsbildern sieht. Da nämlich die Gitterconstante bei meinen Versuchen ungefähr 1 mm beträgt, so ist für Natriumlicht der Beugungswinkel des Bildes erster Ordnung bei einem Einfallswinkel von  $80^\circ$  nur etwa  $10'$  gross. Zur Erzielung einer Genauigkeit von 1 Promille der Wellenlänge darf also der mittlere Fehler des Beugungswinkels nur etwa  $0,5''$  betragen. Für die Bilder höherer Ordnungen wird diese Grenze entsprechend höher.

Zur Messung dieser kleinen Winkel hatte ich ein sehr gutes Universalgoniometer von Örtling zur Verfügung, dessen Teilkreis sich vertical stellen lässt. Ausser dem nicht benutzten drehbaren Collimatorrohr besitzt dasselbe zwei bewegliche Fernrohre, von welchen das eine (I) zur Messung der Beugungswinkel  $\delta$  diente, während mit dem anderen (II), das mit Gauss'schem Ocular versehen war, der Einfallswinkel  $\varphi$

gemessen wurde, indem man das Fadenkreuz zuerst auf das reflectirte Bild des Spaltes und danach auf sein eigenes Spiegelbild in einem Quecksilberhorizont einstellte. Dieser befand sich auf einem an den Fuss des Goniometers angeschraubten Tischchen.

Der Kreis ist in Intervalle von je 5' geteilt, und die an den Fernrohren befestigten Ablesemikroskope ermöglichen mit Hülfe von mikrometrisch verschiebbaren Spinnwebfäden die Ablesung von Sekunden. Die Trommeln der Mikrometerschrauben sind in 60 Teile geteilt, ein Teilstrich entspricht 2 Sekunden.

In der Focalebene jedes der beiden Fernrohre ist ein Schlittenapparat angebracht mit zwei unabhängig voneinander verschiebbaren Fadensystemen (das eine ein Kreuz, das andere ein Paar paralleler Fäden). Die Verschiebung wird gemessen durch zwei in 100 Teile geteilte Messtrommeln, die an den Enden der Mikrometerschrauben sitzen. Mehrfache sorgfältig ausgeführte Bestimmungen ergaben, dass in dem in Betracht kommenden Intervall 1 Trommelteil = 2,200" ist mit einer Unsicherheit von etwa 0,5 Promille. Selbstverständlich wurde die Länge des Fernrohres während der Beobachtungen niemals geändert. Die beiden Fadensysteme liegen in zwei nur sehr wenig voneinander entfernten Ebenen, sodass sie aneinander vorbeigleiten können.

Das Goniometer stand, mit zwei Libellen möglichst genau nivellirt, neben dem die Stimmgabel und das Flüssigkeitsgefäss tragenden Steinpfeiler auf dem Fussboden des Arbeitsaales. Die Entfernung vom Fernrohrobjectiv bis zu den Stimmgabelspitzen betrug ungefähr 1 m. Um die Beugungsbilder höherer Ordnungen lichtstärker zu bekommen, wäre es zweckmässig gewesen, diese Entfernung zu verkleinern, denn schon beim vierten Beugungsbild fiel der grösste Teil der Strahlen nicht mehr auf das Objectiv, wenn die Mitte des Fernrohres auf das 0<sup>te</sup> Bild eingestellt war. Doch hätte eine andere Aufstellung ziemliche Schwierigkeiten bereitet, und ich habe deshalb davon abgesehen. Die Aufstellung auf dem etwas nachgiebigen Holzfussboden erschwerte das Arbeiten mit dem Quecksilberhorizont, da das Spiegelbild des Fadenkreuzes niemals ganz ruhig stand; doch gelang es mit einiger

Vorsicht, eine Genauigkeit von etwa 15" bei der Bestimmung von  $\varphi$  zu erreichen. Das giebt, da in Formel (4)  $\cos \varphi$  als Factor vorkommt (der kleine Winkel  $\delta/2$  kommt nicht in Betracht) und  $\varphi$  nahe gleich  $80^\circ$  ist, eine Unsicherheit von  $\pm 0,5$  Promille in der Wellenlänge.

Auch der Steinpileiler, der kein besonderes Fundament hat, sondern auf den Kellergewölben aufgemauert ist, erwies sich als nicht erschütterungsfrei. Die aus dem Hause kommenden Stösse, besonders aber die von dem Wagenverkehr in der nahen Hauptstrasse herrührenden Erschütterungen bewirkten, dass am Tage die Flüssigkeitsoberfläche fast niemals in Ruhe war, wodurch jede Beobachtung vereitelt wurde. Ich versuchte zunächst die Stösse zu dämpfen durch untergelegten Kautschuk, Filz und dicke Lagen von Filtrirpapier; aber ohne Erfolg, und musste schliesslich die Beobachtungen Nachts ausführen, wo ich zuweilen längere Zeit hindurch fast absolute Ruhe hatte. Die Temperatur des Arbeitsraumes war sehr constant, sie schwankte während der Dauer der Beobachtungen meist nur um einige Zehntelgrade.

#### Fehlerquellen und Correctionen.

Um ein Urtheil über die Genauigkeit zu erlangen, welcher die angewandte Methode der Wellenlängenmessung fähig ist, muss man berücksichtigen, dass die beiden Winkel  $\varphi$  und  $\delta$  (Einfallswinkel und Beugungswinkel) in verschiedener Weise in die Formeln (4) eingehen. Im allgemeinen ist  $\delta$  klein, da die Gitterconstante, besonders bei Flüssigkeiten mit grosser Oberflächenspannung und kleinem specifischen Gewicht ziemlich grosse Werte hat. Daher gehen Fehler in der Bestimmung von  $\delta$  mit nahezu gleicher procentischer Grösse in die Wellenlänge ein. Fehler in der Messung des Einfallswinkels  $\varphi$  sind dagegen von geringem Einfluss, solange

$$\varphi - \frac{\delta}{2} \text{ bez. } \varphi + \frac{\delta}{2}$$

nicht nahezu gleich  $90^\circ$  sind. Man wird daher einerseits  $\delta$  möglichst gross zu machen suchen, andererseits aber dafür sorgen, dass der Einfluss der Beobachtungsfehler auf die Factoren

$$\cos \left( \varphi - \frac{\delta}{2} \right) \text{ bez. } \cos \left( \varphi + \frac{\delta}{2} \right)$$



klein bleibt. Grosse Beugungswinkel kann man nun in verschiedener Weise erhalten. Zunächst, indem man die Gitterconstante klein macht, dadurch, dass man eine Stimmgabel mit hoher Schwingungszahl benutzt. Zweitens, indem man Beugungsbilder höherer Ordnung benutzt; doch wird dem eine Grenze gesetzt durch die im allgemeinen mit zunehmender Ordnungszahl abnehmende Lichtstärke. Da die Lichtstärke jedoch wesentlich von der Form der Gitterfurchen abhängt, so ist es nicht unmöglich, dass ein Beugungsbild höherer Ordnung genügend hell, unter Umständen heller ist als andere niedrigerer Ordnung. Ich habe bei meinen Versuchen allerdings stets gefunden, dass die Helligkeit mit steigender Ordnung abnahm, ausser wenn die Schwingungen der Gabel sehr stark waren, was aber zur Folge hatte, dass die Bilder unscharf wurden. Daher habe ich stets nur bis zur zweiten Ordnung beobachtet. Hierzu kam noch ein anderer Grund, der durch die Aufstellung bedingt war. Da nämlich der Abstand des Fernrohrobjectives vom Gitter etwa 100 cm, der Objectivdurchmesser 2,5 cm ist, so gelangen von einem Punkt des Gitters, der in der Verlängerung der Fernrohraxe liegt, nur solche Strahlen in das Objectiv, welche mit der Axe einen Winkel von höchstens etwa 40' bilden, dessen sinus gleich  $1,25/100$  ist. Von denjenigen Punkten des Gitters, welche (in der Richtung senkrecht zu den Furchen gerechnet) neben dem Schnittpunkt der Fernrohraxe mit der Gitterfläche liegen, gelangt noch nicht einmal dieser ganze Kegel ins Objectiv, indem auf der einen Seite ein Teil der Strahlen abgeblendet wird. Ist also das 0<sup>te</sup> Beugungsbild in die Mitte des Gesichtsfeldes eingestellt, so sieht man nur solche Beugungsbilder noch scharf und hell genug, deren Winkel kleiner sind als 40'. Da nun aber die Messung mit dem Ocularmikrometer den grossen Vorzug der Leichtigkeit und Schnelligkeit der Einstellung hat gegenüber der anderen durch Drehung des Fernrohres um die Goniometeraxe, und diese letztere Methode auch nur dann genauer ist, wenn die zu messenden Winkel vielmal grösser sind als die, mit denen ich gearbeitet habe, so habe ich die erste Methode gewählt und mich auf Winkel bis zu höchstens 28' beschränkt.

In gewissen Grenzen kann man die Beugungswinkel auch

durch passende Wahl des Einfallswinkels vergrössern. Wie schon früher bemerkt wurde, führt die Betrachtung der Gleichungen (4) zur Feststellung der Thatsache, dass, wenn  $m\lambda/2\gamma$  klein ist gegen 1,  $\delta_i$  für  $\varphi = 90^\circ$  seinen grössten Wert erreicht, während  $\delta_a$  ein Maximum wird, falls  $\varphi + \delta_a = 90^\circ$  ist. Durch Differentiation der Gleichungen (4) erhält man nämlich:

$$0 = \cos \frac{\delta_a}{2} \cdot \cos \left( \varphi + \frac{\delta_a}{2} \right) \cdot \frac{d\delta_a}{d\varphi} - \sin \frac{\delta_a}{2} \sin \left( \varphi + \frac{\delta_a}{2} \right) \left( 2 + \frac{d\delta_a}{d\varphi} \right)$$

und

$$0 = \cos \frac{\delta_i}{2} \cdot \cos \left( \varphi - \frac{\delta_i}{2} \right) \cdot \frac{d\delta_i}{d\varphi} - \sin \frac{\delta_i}{2} \sin \left( \varphi - \frac{\delta_i}{2} \right) \left( 2 - \frac{d\delta_i}{d\varphi} \right),$$

daraus folgt:

$$(5a) \quad \frac{d\delta_a}{d\varphi} = \frac{2 \sin \frac{\delta_a}{2} \cdot \sin \left( \varphi + \frac{\delta_a}{2} \right)}{\cos \left( \varphi + \frac{\delta_a}{2} \right)},$$

$$(5i) \quad \frac{d\delta_i}{d\varphi} = \frac{2 \sin \frac{\delta_i}{2} \sin \left( \varphi - \frac{\delta_i}{2} \right)}{\cos \left( \varphi - \frac{\delta_i}{2} \right)}.$$

Nun wird nach (5a)

$$\frac{d\delta_a}{d\varphi} = 0,$$

wenn entweder

$$\sin \frac{\delta_a}{2} = 0,$$

also

$$\delta_a = 0$$

oder

$$\sin \left( \varphi + \frac{\delta_a}{2} \right) = 0,$$

also

$$\varphi + \frac{\delta_a}{2} = 0 \quad \text{bez.} \quad = 180^\circ \text{ ist.}$$

Keiner dieser Fälle kommt in Betracht, da sowohl  $\varphi$  wie  $\delta_a$  zwischen 0 und  $+90^\circ$  liegen und  $\varphi + \delta_a \leq 90^\circ$  sein muss.

Dagegen wird  $d\delta_a/d\varphi = \infty$ , wenn  $\cos(\varphi + \delta_a) = 0$ , also

$$(6) \quad \varphi + \delta_a = 90^\circ$$

ist, und an dieser Stelle hat daher  $\delta_a$  ein spitzes Maximum. Ein Maximum ist es, weil  $d\delta_a/d\varphi > 0$  ist, solange  $\varphi + \delta < 90^\circ$  ist, d. h. für alle Wertecominationen, die überhaupt in Betracht kommen. Die Strahlen verlassen dabei das Gitter bereits streifend und darüber hinaus kann man überhaupt

keine gebeugten Strahlen bekommen. Der Grenzwert des Einfallswinkels, für den also  $\delta_a = \text{Max.}$  wird, und  $\delta_a$  selbst ergibt sich, indem man aus (6)  $\varphi = 90^\circ - \delta_a$  in (4a) einsetzt. Man erhält:

$$\frac{m\lambda}{2\gamma} = \sin \frac{\delta_a}{2} \cdot \cos \left( 90 - \delta_a + \frac{\delta_a}{2} \right) = \sin^2 \frac{\delta_a}{2}.$$

Ist nun  $m\lambda/2\gamma$  ein kleiner Bruch, so ist auch dieser maximale Wert von  $\delta_a$  klein und der Grenzwinkel  $\varphi$  ist nahezu gleich  $90^\circ$ . Es ist z. B. für  $\gamma = 1 \text{ mm}$ ,  $\lambda = 0,0006 \text{ mm}$  und  $m = 2$

$$\frac{m\lambda}{2\gamma} = \sin^2 \frac{\delta}{2} = 0,0006,$$

woraus folgt:

$$\text{Max. } \delta_a = \text{ca. } 3^\circ.$$

Für den Index  $i$  folgt ganz ebenso aus (5i)

$$\frac{d\delta_i}{d\varphi} = 0,$$

wenn entweder

$$\sin \frac{\delta_i}{2} = 0, \text{ also } \delta_i = 0 \text{ ist;}$$

oder wenn

$$\sin \left( \varphi - \frac{\delta_i}{2} \right) = 0,$$

also

$$(7) \quad \varphi - \frac{\delta_i}{2} = 0 \text{ oder } = 180^\circ \text{ ist.}$$

Nur der Wert  $\varphi = \delta_i/2$  kommt eventuell in Betracht, da wieder  $\varphi$  und  $\delta_i$  positiv sind, und  $\varphi$  zwischen  $0$  und  $90^\circ$ ,  $\delta_i$  zwischen  $0$  und  $180^\circ$  liegen muss. Es zeigt sich aber, dass  $\delta_i$  an dieser Stelle ein Minimum ist, da

$$\frac{d\delta_i}{d\varphi} < 0 \text{ ist, solange } \sin \left( \varphi - \frac{\delta_i}{2} \right) < 0, \text{ also } \varphi < \frac{\delta_i}{2} \text{ ist,}$$

$$\text{dagegen } > 0, \text{ solange } \sin \left( \varphi - \frac{\delta_i}{2} \right) > 0, \text{ also } \varphi > \frac{\delta_i}{2} \text{ ist.}$$

Für  $\varphi = 0$  ist aber sicher  $\varphi < \delta_i/2$ , daher nimmt, wenn  $\varphi$  von  $0$  an wächst,  $\delta_i$  zunächst ab, bis  $\delta_i/2 = \varphi$  ist, und von da an bis zu  $\varphi = 90^\circ$  wieder zu. Der Wert  $\varphi$ , für den  $\delta_i = \text{Min.}$  wird, bestimmt sich aus (4i) durch Einsetzen von  $\delta_i/2 = \varphi$ . Man findet

$$\frac{m\lambda}{2\gamma} = \sin \frac{\delta_i}{2} = \sin \varphi.$$

Ist nun wieder  $m\lambda/2\gamma$  klein gegen 1, so ist der Minimalwert  $\delta_i$  klein, also auch der zugehörige Einfallswinkel. Man erhält also hier den grössten Wert des  $\delta_i$ , wenn  $\varphi$  möglichst gross, d. h. gleich  $90^\circ$  ist, und dieser Wert ist gerade ebenso gross, wie der Maximalwert von  $\delta_a$  (der aber für einen etwas kleineren Einfallswinkel erreicht wird), also in dem angeführten Beispiel gleich ca.  $3^\circ$ . Für den Einfallswinkel  $\varphi = 0$  werden in demselben Falle beide Winkel  $\delta_i = \delta_a = \text{ca. } 4'$ . Gleich unendlich kann  $\partial \delta_i / \partial \varphi$  nur werden, wenn  $\cos(\varphi - \delta_i) = 0$ , also  $\varphi - \delta_i = 90^\circ$  oder gleich  $-90^\circ$  ist. Das ist aber nur möglich, wenn  $\delta_i$  sehr grosse Werte ( $> 90^\circ$ ) hat, kommt hier also nicht in Betracht, und das Verhalten von  $\delta_i$  als Function von  $\varphi$  ist aus den obigen Betrachtungen eindeutig bestimmt.

Kann man nun auch, wie gezeigt, die Beugungswinkel recht erheblich vergrössern, indem man  $\varphi$  nahe gleich  $90^\circ$  wählt, so ist es doch nicht zweckmässig, über eine gewisse Grenze hinaus zu gehen. Erstens wird nämlich mit wachsendem  $\varphi$  der Einfluss kleiner Schwankungen des Einfallswinkels und der Fehler bei der Bestimmung desselben schnell grösser. Setzt man nämlich in den Gleichungen (4) für  $\varphi$  seinen Complementarywinkel  $\varphi' = 90^\circ - \varphi$ , so kann man schreiben:

$$(4'a) \quad m\lambda = 2\gamma \sin \frac{\delta_a}{2} \sin \left( \varphi' - \frac{\delta_a}{2} \right),$$

$$(4'b) \quad m\lambda = 2\gamma \sin \frac{\delta_i}{2} \sin \left( \varphi' + \frac{\delta_i}{2} \right).$$

Ist nun  $\varphi$  nahe gleich  $90^\circ$ , so ist  $\varphi'$  von gleicher Grössenordnung wie  $\delta$ , und man muss beide gleich genau messen. Sehr gross wird aber der Einfluss der Fehler in der Formel (4'a), wenn  $\varphi' - \delta_a/2$  sehr klein ist, da hier die Differenz zweier nahezu gleicher Grössen auftritt.

Zweitens aber wird auch bei so stark streifender Incidenz die Einstellung des Fernrohres, sowie des Collimatorrohres auf die Mitte des als Gitter dienenden Wellensystems unsicher. Diese Einstellung muss aber sehr sorgfältig geschehen, weil man sonst ganz falsche Werte erhält. Ich komme damit auf eine wichtige Fehlerquelle zu sprechen, die eine Correction nötig macht und die wohl als ein Mangel der Methode bezeichnet werden kann.

**Correction wegen Krümmung der Gitterfurchen.**

Die Theorie der Beugungsgitter, nach welcher wir die Gitterconstante berechnen, setzt nämlich voraus, dass die Gitterfurchen parallel und äquidistant seien. Nun sind aber die Knotenlinien unserer stehenden Wellen confocale Hyperbeln, widersprechen also beiden Forderungen. Es zeigt sich jedoch, dass in einem kleinen Gebiet um den Mittelpunkt des Wellensystems die Hyperbeln mit genügender Annäherung als gerade Linien betrachtet werden können. Das Gebiet ist um so grösser, je grösser der Abstand der beiden Erschütterungscentren ist, die zugleich die Brennpunkte der Hyperbeln sind. Aus diesem Grunde wurden, wie oben angegeben, die Nadeln schräg an den Stimmgabelzinken befestigt, sodass die Entfernung der Spitzen von einander grösser war (7 cm) als die der Zinken (2 cm). Das vom Collimator kommende Lichtbündel wurde durch Kreisblenden von 9 bez. 5 mm Durchmesser abgeblendet. Mit beiden bekam man scharfe Bilder, deren Lagen sich zwar bei verschiedenen Beobachtungsreihen nur um Grössen von der Ordnung der auch bei Messungen mit derselben Blende vorkommenden Fehler unterschieden; doch waren die mit der grösseren Blende gefundenen Werte der Gitterconstanten stets grösser. Man muss daraus schliessen, dass der Querschnitt des Lichtbündels noch zu gross war, als dass innerhalb des vom Lichte getroffenen Gebietes die Krümmung der Gitterfurchen hätte vernachlässigt werden können. In der That zeigt die Rechnung, dass die mit der grösseren Blende ( $d = 9$  mm) gefundenen Werte um etwa 3 Promille, die mit der kleineren um 0,5 Promille zu gross sind.

Wegen der Krümmung der Furchen kann man das Wellensystem als ein Gitter betrachten, dessen Constante von Ort zu Ort variirt. Der Mittelwert der Constante in dem vom Lichte getroffenen Gebiet (vorausgesetzt dass alle von demselben ausgehenden Strahlen, die sich zu demselben Beugungsbilde vereinigen, auch zur Wirkung gelangen) wird aus dem Beugungswinkel bestimmt. Dieser Mittelwert, nämlich der Mittelwert der Abstände zwischen den aufeinander folgenden Wellenbergen und Thälern, ist etwas grösser als die gesuchte Wellenlänge  $\lambda$ , welche gleich ist den Abständen der Berge

und Thäler längs der Axe. Seine genaue Berechnung ist schwierig, aber auch zwecklos, da man mit Näherungswerten auskommen kann, die ich auf folgende Weise gefunden habe.

Das von der Mitte des Spaltes kommende, durch die Collimatorlinse und Blende in einen Kreiscylinder vom Durchmesser  $2r$  vereinigte Strahlenbündel schneidet die Flüssigkeitsoberfläche in einer Ellipse, deren kleine Halbaxe  $b' = r$  ist; die grosse ist  $a' = r/\cos \varphi$ , wenn  $\varphi$  wie bisher der Einfallswinkel ist. Diese Ellipse ist zugleich mit dem Wellensystem in Fig. 2 dargestellt. Die Hyperbeln stellen die Wellenbäuche (Berge und Thäler) dar,  $S_1$  und  $S_2$  sind die Brennpunkte.

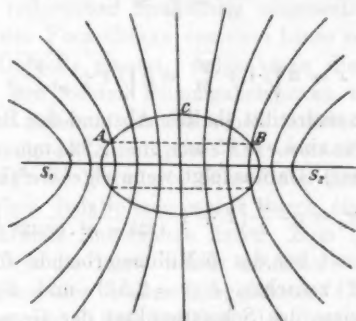


Fig. 2.

Die Axe des Hyperbelsystems, welche durch  $S_1$  und  $S_2$  geht, sei die  $x$ -Axe, die dazu senkrechte Symmetrielinie die  $y$ -Axe. Zieht man nun in der Entfernung  $y$  eine Parallele zur  $x$ -Axe, welche die Ellipse in den Punkten  $A$  und  $B$  schneidet, so kann man den mittleren Abstand der Schnittpunkte dieser Geraden mit den Hyperbeln innerhalb der Strecke  $AB$  leicht berechnen. Er wächst mit zunehmender Entfernung der Geraden  $AB$  von der Axe. Man wird nun mit genügender Annäherung den Mittelwert dieser Abstände für die ganze Ellipsenfläche erhalten, wenn man den Mittelwert auf derjenigen Geraden  $AB$  zu Grunde legt, welche die Ellipsenhälfte halbirt. Das geschieht, wenn die Entfernung  $y$  etwas grösser ist als  $b'/3$ . Danach habe ich die Rechnung ausgeführt.

Die Halbaxen der Ellipse sind für die 5-Millimeterblende  $a' = 14,4$  mm,  $b' = 2,5$  mm; für die 9-Millimeterblende  $a' = 25,9$  mm,

$q' = 4,5 \text{ mm}$ ;  $q$  ist dabei gleich  $80^\circ$  angenommen. Bedeuten  $r_1$  und  $r_2$  die Entfernungen eines Hyperbelpunktes von den Brennpunkten, so ist die Gleichung der betreffenden Hyperbel

$$r_1 - r_2 = n \lambda = 2a.$$

Dabei ist  $a$  die grosse Halbachse,  $n$  die Ordnungszahl der Hyperbel ( $0, 1, 2 \dots$ ),  $\lambda$  die Wellenlänge der Capillarwellen. Während einer halben Periode gelten die geraden  $n$  für die Wellenberge, die ungeraden für die Täler, während der folgenden halben Periode ist es umgekehrt.

In rechtwinkligen Coordinaten lautet die Hyperbelgleichung

$$\frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} = 1,$$

also:

$$x = a \sqrt{1 + \frac{y^2}{b^2}} = a \sqrt{1 + \frac{y^2}{e^2 - a^2}},$$

wenn  $e$  die Excentricität (halber Abstand der Brennpunkte) ist. Die Zahlenwerte sind  $e = 35 \text{ mm}$ ,  $\lambda = 1,224 \text{ mm}$  (der uncorrigirte Wert für Wasser). Daraus folgt, wenn  $y^2/(e^2 - a^2)$  klein ist gegen 1,

$$x_n = n \cdot \frac{\lambda}{2} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{y^2}{1225 - n^2 \cdot 0,612^2} \right).$$

Man erhält somit bei der 5-Millimeterblende für  $y = 1,0 \text{ mm}$  (welcher Wert zwischen  $b/3 = 2,5/3$  und  $b/2 = 2,5/2 \text{ mm}$  liegt) als Abscisse des Schnittpunktes der Geraden  $y = 1 \text{ mm}$  mit dem 10. Wellenberg

$$x_{20} = 20 \cdot \frac{\lambda}{2} \left( 1 + \frac{0,5}{1225 - 150} \right) = 10 \lambda (1 + 0,00046).$$

Diese Strecke ist, wie aus der Ellipsengleichung folgt, auch ungefähr die Abscisse des Schnittpunktes der Geraden  $AB$  mit der Ellipse. Es ergibt sich also das Resultat, dass die Gitterconstante, gemessen durch

$$\frac{x_{20}}{10} = \lambda (1 + 0,0005),$$

um etwa 0,5 Promille grösser ist als  $\lambda$ . Ganz analog findet sich bei der 9-Millimeterblende für die Entfernung  $y = 2 \text{ mm}$  und den 20. Berg

$$x_{40} = 40 \cdot \frac{\lambda}{2} \left( 1 + \frac{2}{1225 - 600} \right) = 20 \lambda (1 + 0,0032),$$

also die Gitterconstante

$$\frac{x_{40}}{20} = \lambda (1 + 0,0032),$$



d. h. um etwa 3 Promille grösser als  $\Delta$ . Um diese Beträge sind die gemessenen  $\Delta$  verkleinert worden. Die Correction kommt eigentlich nur bei der grösseren Blende in Betracht, da sie bei der anderen noch in die Fehlergrenzen fällt. Selbst wenn die so bestimmten Werte der Correctionen um die Hälfte falsch wären, so würde der dadurch entstehende Fehler in der Grösse der Oberflächenspannung auch im Falle der grösseren Blende höchstens etwa 5 Promille betragen.

Selbstverständlich wurde immer dafür gesorgt, dass das Lichtbündel wirklich auf die Mitte des Wellensystems auffiel. Das geschah folgendermaassen. Nachdem das Fernrohr auf die Mitte des reflectirten Spaltbildes eingestellt war, wurde eine genau in der Fernrohraxe centrirte Linse von 1 m Brennweite vor das Objectiv gesetzt, sodass man die Flüssigkeitsoberfläche mit den beiden Stimmgabelspitzen und die dicht vor dem Gefäss stehende Blende sehen konnte. Durch seitliche Verschiebung der Stimmgabel und eventuell der Blende konnte nun leicht die geforderte Einstellung gemacht werden; die Mitte zwischen den Spitzen wurde durch eine die Flüssigkeit eben berührende Nadelspitze fixirt. Zum Schluss wurde diese Nadel, sowie die Linse wieder entfernt.

Voraussetzung der soeben ausgeführten Correctionsrechnung war, dass von allen Punkten des bestrahlten Gitterbezirktes die gebeugten Strahlen, welche denselben Winkel mit der Fernrohraxe bilden, ins Auge gelangen. Das ist, wie man sich leicht überzeugt, bei der grösseren Blende für Winkel bis zu etwa  $30^\circ$  der Fall, bei der kleineren auch noch für grössere. Erst für grössere Beugungswinkel würde ein Teil der von den Randpartien des Gitters ausgehenden Strahlen abgeblendet werden, wodurch die anzubringenden Correctionen etwas verkleinert würden.

#### Beobachtungen.

##### a) Oberflächenspannung des Wassers.

Nach der im Vorhergehenden beschriebenen Methode habe ich die Capillarwellen auf Wasser und Quecksilber gemessen und daraus die Oberflächenspannung bestimmt. Die Thomson'sche Formel (2) auf p. 440 giebt  $\alpha$  in Dynen/cm, wenn  $\Delta$  in cm,  $g$  in  $\text{cm/sec}^2$  gegeben ist. Zur Umrechnung in die

übliche Einheit mg-Gew./mm hat man durch  $g = 981$  zu dividiren und wegen des Ueberganges von cm zu mm und von g zu mg mit 100 zu multipliciren, im ganzen also durch 9,81 zu dividiren. Das giebt

$$\alpha = \frac{A^3 N^3 \sigma}{2 \pi g} - \frac{A^2 \sigma}{4 \pi^2} \frac{\text{mg-Gew.}}{\text{mm}} \quad 1)$$

$$= \frac{A^3 N^3 \sigma}{61640} - \frac{A^2 \sigma}{4 \pi^2} \frac{\text{mg-Gew.}}{\text{mm}}$$

$A$  ist hier in mm,  $g$  in mm/sec<sup>2</sup> gemessen und gleich 9810 angenommen worden. Das Correctionsglied beträgt bei meinen Versuchen etwa 4 Promille des Wertes von  $\alpha$ .

Es wurde gewöhnliches Leitungswasser genommen, das sich in Heidelberg durch grosse Reinheit auszeichnet. Dasselbe wurde anfangs einfach bis zu passender Höhe in die sorgfältig mit Alkohol, Wasser, Schwefelsäure und Wasser gereinigte Glasschale gefüllt. Später wurde diese Schale in ein grösseres Gefäss gesetzt und die Oberfläche durch Ueberfliessenlassen erneuert und dadurch gereinigt. Die Beobachtungen wurden gewöhnlich in folgender Reihenfolge angestellt: Zuerst wurde der Einfallswinkel  $\varphi$  und die Schwingungszahl der Stimmgabel gemessen; hierauf das Fernrohr I auf das 0<sup>te</sup> Beugungsbild eingestellt und die beiden Fadensysteme des Oculars je fünfmal mit dem Mittelbild zur Deckung gebracht und abgelesen. Nunmehr stellte man in der angegebenen Weise eine reine Oberfläche her und bestimmte möglichst rasch wieder je fünfmal die Lage zweier symmetrischer Beugungsbilder, bei Wasser gewöhnlich die Bilder 2. Ordnung, bei Quecksilber die 1. oder 2. Ordnung. Darauf wurde wieder auf das Mittelbild eingestellt und dies Verfahren mehrere Male fortgesetzt. Zuweilen wurde die Oberfläche nach je zwei Einstellungen erneuert. Aus den fünf zusammengehörigen Einstellungen wurde das Mittel genommen. Man erhält so aus jedem Beobachtungssatz zwei zusammengehörige, aber unabhängig voneinander gemessene Beugungswinkel  $\delta_i$  und  $\delta_a$ , aus denen  $A$  zu berechnen ist. Schwanken

1) Vgl. z. B. F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. p. 219. 1901, wo aber nur die Näherungsformel unter Weglassung des Correctionsgliedes  $A^2 \sigma / 4 \pi^2$  angegeben ist und deshalb auch 61600 steht statt des genaueren 61640.

die aus mehreren (3 oder 4) aufeinander folgenden Sätzen bestimmten  $\delta$  um einen Mittelwert ohne eine ausgesprochene Tendenz zum Kleiner- oder Grösserwerden mit der Zeit, so sind sie zu einem Mittelwert vereinigt worden, um die Rechnung zu erleichtern. Anderenfalls muss man für jedes  $\delta$  gesondert den Wert von  $\lambda$  berechnen, da dann offenbar die Oberflächenspannung sich zeitlich ändert. Letzteres war aber nur bei Quecksilber bemerkbar, bei Wasser nicht. So fanden sich z. B. für Wasser bei 18° Celsius folgende Werte  $\delta$  ausgedrückt in Trommelteilen als Mittel aus je 5 Einstellungen:

Tabelle 1.

I		II	
$\delta_i$	$\delta_a$	$\delta_i$	$\delta_a$
532,2	549,9	529,8	547,9
529,9	546,9	528,6	549,2
529,7	547,2	529,0	548,3
529,9	548,3		
Mittel 530,4 <sub>3</sub>	548,0 <sub>8</sub>	529,1 <sub>3</sub>	548,4 <sub>4</sub>
$\epsilon$ 2,2 ‰	2,5 ‰	1,1 ‰	1,2 ‰
$\bar{\epsilon}$ 1,1 „	1,2 „	0,7 „	0,7 „
$\lambda$ 1,2229	1,2248	1,2261	1,2286 mm
Diff. 1,0 ‰		Diff. 2,0 ‰	

In der Tabelle bedeutet  $\epsilon$  den mittleren Fehler einer Messung von  $\delta$ ,  $\bar{\epsilon}$  denjenigen des Mittelwertes. Die Beobachtungsreihen I und II sind gleich hintereinander aufgenommen worden und unterscheiden sich nur dadurch, dass bei II die Spitzen etwas weniger tief eintauchten. Die Differenzen zwischen beiden Reihen betragen für  $\delta_i$  2,4, für  $\delta_a$  0,7 Promille. Der Einfallswinkel  $\varphi$  war, ebenfalls als Mittelwert mehrerer Einzelmessungen, für:

	Reihe I	Reihe II
vorher	82° 21' 7"	82° 21' 19"
nachher	82 21 19	82 21 17
Mittel	82° 21' 18"	82° 21' 18"

Die Unsicherheit beträgt in beiden Fällen etwa 15". Aus diesen Werten berechnet man mit Hülfe der Formeln (4),

nachdem man vorher die  $\delta$  in Minuten umgerechnet hat, die in Tab. 1 angegebenen Werte der Wellenlänge  $\lambda$ , als deren Mittel sich  $\lambda = 1,2242$  mm ergibt mit einem mittleren Fehler von  $\pm 0,0007$  mm  $= \pm 0,57$  Promille. Hiervon sind aber noch, da mit der grösseren Blende beobachtet wurde, 3 Promille  $= 0,0037$  mm abzuziehen, sodass man erhält

$$\lambda_{\text{corr.}} = 1,2205 \text{ mm.}$$

Die Schwingungszahl war 505,30 in der Secunde, die Temperatur  $18^\circ$ . Daraus ergibt sich die Oberflächenspannung bei  $18^\circ$

$$\alpha_{18} = 7,492 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}.$$

Die in Tab. 1 mitgeteilten Beobachtungsreihen gehören zu den besseren, wenn man die Uebereinstimmung der aus ihnen abgeleiteten Werte der  $\lambda$  untereinander berücksichtigt. Die Differenzen  $\lambda_i - \lambda_a$  betragen in Reihe I 1,1, in Reihe II 2,0 Promille. Die einzelnen Trommeleinstellungen, aus denen man  $\delta$  findet, haben einen mittleren Fehler von 1,5 Trommelteilen gleich ca.  $3''$  oder 2,8 Promille des Wertes von  $\delta$ . Dies ist sehr nahezu bei allen überhaupt benutzten Messungsreihen der Fall und ich habe deshalb nicht jedesmal die Fehler besonders bestimmt. Der mittlere Fehler des Mittelwertes der 5 Einstellungen ist also 0,67 Trommelteile gleich 1,3 Promille. Da  $\delta$  als Differenz der Einstellungen auf das  $0^{\text{te}}$  und 2. Beugungsbild erhalten wird, und beide den gleichen mittleren Fehler haben, so wird der mittlere Fehler von  $\delta$

$$f_\delta = \sqrt{0,67^2 + 0,67^2} = 0,95 \text{ Trommelteile}$$

oder etwa 2 Tausendstel des Wertes von  $\delta$ . Zufälligerweise findet man in Uebereinstimmung hiermit, wenn man den mittleren Fehler  $\epsilon$  der in Tab. 1 enthaltenen Werte  $\delta$  aus den Abweichungen von ihrem Mittelwert berechnet, Werte zwischen 1,0 und 2,5 Promille, wie aus der Tabelle zu ersehen ist. Der Mittelwert von  $\delta$ , der zur Berechnung von  $\lambda$  dient, hat sonach einen mittleren Fehler von ca. 1 Promille.

Es darf jedoch nicht verschwiegen werden, dass bei manchen Reihen trotz gleicher Genauigkeit der Einzelbeobachtungen die Werte  $\lambda_i$  und  $\lambda_a$  stärker voneinander abweichen, bis zu 6 Promille. Da stets von allen Punkten der Gitterfläche die

gebeugten Strahlen ins Fernrohr gelangten, somit die „wirk-  
same Gitterconstante“, wie ich sie einmal nennen will, für  
beide Beugungsbilder die gleiche war, da ferner  $\delta_i$  und  $\delta_a$   
immer nahezu gleichzeitig beobachtet wurden (Zeitdifferenz  
etwa 5 bis 10 sec), also auch unregelmässige zeitliche Varia-  
tionen der Oberflächenspannung nicht zur Erklärung dieser  
Differenzen dienen können, so scheint es mir nur denkbar,  
dass die Verschiedenheit der zur Einstellung dienenden Faden-  
systeme, von denen das eine ein Kreuz, das andere ein Paar  
paralleler Fäden war, die Ursache ist. Zwar bestimmt man  
 $\delta$  immer als Differenz zweier Einstellungen mit demselben  
System, sodass die Fehler herausfallen sollten. Das ist aber  
nicht ganz der Fall wegen der verschiedenen Helligkeit der  
Bilder, durch die das Auge irregeleitet wird. Die Einstellung  
hätte sicherer erfolgen können, wenn der Spalt schmaler ge-  
wesen wäre. Um genügend Licht zu haben, musste ich ihn  
jedoch etwa 15'' bis 20'' breit machen. Die geringe Menge  
diffusen Lichtes, welche von der Reflexion an dem unebenen  
Boden des Glasgefässes herrührte, kann nicht in Betracht  
kommen, da bei Quecksilber ganz ähnliche Differenzen auftreten.  
Meist liess sich übrigens mit dem Kreuz ( $\delta_a$ ) besser einstellen.

Ich gebe nun in den folgenden Tabellen eine Zusammen-  
stellung der beobachteten Wellenlängen und der zugehörigen  
Oberflächenspannungen. Es bedeuten:  $A_i$  und  $A_a$  die aus  
den Beugungswinkeln  $\delta_i$  und  $\delta_a$  bestimmten Wellenlängen in  
Millimetern,  $A_{\text{Mittel, corr.}}$  den aus beiden folgenden Mittelwert,  
corrigirt wegen der endlichen Blendenöffnungen (vgl. p. 452 ff.);  
 $t$  ist die Temperatur in Celsiusgraden,  $\alpha$  die Oberflächen-  
spannung in mg.-Gew./mm bei der betreffenden Temperatur,  $\alpha_{18}$  die-  
jenige bei 18°, berechnet mit Hilfe der Timberg'schen<sup>1)</sup> Formel

$$\alpha = \alpha_0 (A - 0,002208 t),$$

die übrigens wegen der kleinen Temperaturdifferenzen dieselben  
Resultate giebt, wie die Formeln anderer Beobachter. Die vor-  
letzte Columnne giebt die Anzahl der Trommeleinstellungen auf  
das betreffende Beugungsbild an, aus denen jeder der Werte  
 $A_i$  und  $A_a$  ermittelt wurde. Columnne 4 enthält die Differenzen  
 $A_i - A_a$  ausgedrückt in Tausendsteln des Wertes  $A$ .

1) G. Timberg, Wied. Ann. 30. p. 545. 1887.

Tabelle 2.

Wasser in Glasschale bis zu passender Höhe ohne Ueberfließen eingefüllt.

Blende	$A_t$ mm	$A_a$ mm	Diff.	$A_{\text{Mittel, corr.}}$	$\alpha \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	$t$	Zahl der Trommel-einstellungen	$\alpha_{10} \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
5 mm	1,2215	1,2211	$0,3^\circ/\infty$	1,2207	7,487	19,0°	15	7,504
5	1,2207	1,2202	0,4	1,2200	7,476	18,0	15	7,476
*9	1,2261	1,2264	0,2	1,2226	7,524	18,0	15	7,524
*5	1,2226	1,2163	5,1	1,2190	7,453	20,2	15	7,491
5	1,2228	1,2203	2,5	1,2210	7,490	20,2	15	7,528

Mittel 7,505

Die durch eine Klammer zusammengefassten Beobachtungsreihen sind unmittelbar hintereinander an derselben Aufstellung gemacht; sie unterscheiden sich nur dadurch, dass bei den mit \* versehenen Reihen die Spitzen etwas weniger tief eintauchten.

Tabelle 3.

Wasser in Glasschale mit Ueberfließen.

Blende	$A_t$ mm	$A_a$ mm	Diff.	$A_{\text{Mittel, corr.}}$	$\alpha \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	$t$	Zahl der Trommel-einstellungen	$\alpha_{10} \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
9 mm	1,2297	1,2249	$3,9^\circ/\infty$	1,2236	7,551	19,2°	15	7,572
*9	1,2313	1,2241	5,9	1,2240		19,2	15	
9	1,2229	1,2243	1,1	1,2200	7,492	18,0	20	7,492
*9	1,2261	1,2236	2,0	1,2212		18,0	15	

Mittel 7,524

In Tab. 3 ist bei Berechnung des Mittels dem Wert 7,492, bei dem Anzahl und Uebereinstimmung der Beobachtungen grösser ist, das Gewicht 3, dem anderen das Gewicht 2 beigelegt worden.

Wie ein Blick auf die Tabellen lehrt, hat die Tiefe des Eintauchens der Spitzen keinen bestimmten Einfluss auf die Wellenlänge, da  $A$  bei tieferem Eintauchen sowohl grösser wie auch kleiner als bei weniger tiefem gefunden wird. Sehr bedeutend ist aber der Einfluss derselben auf die Schärfe der Beugungsbilder. Sowohl bei zu tiefem Eintauchen, als auch bei zu starker Erregung der Stimmgabel erhält man zwar

lichtstarke aber verwaschene und zur Messung ungeeignete Bilder. Tauchen die Spitzen zu wenig ein oder schwingt die Gabel zu schwach, so sind die Bilder scharf, aber (besonders die höheren Ordnungen) sehr lichtschwach. Es giebt daher ein Optimum für die Eintauchtiefe und die Schwingungsamplitude, das man durch Ausprobiren finden muss.

Es wurden nun weiterhin noch einige Beobachtungen mit der Nickelschale gemacht, um festzustellen ob etwa aus dem Glase Bestandteile aufgelöst worden sind, welche die Oberflächenspannung verändern, speciell verkleinern, sodass die in Tab. 2 und 3 mitgetheilten Werte sich vielleicht gar nicht auf reines Wasser beziehen würden. Die so erhaltenen Werte sind thatsächlich etwas grösser, doch nicht sehr bedeutend; auch sind die Beobachtungen nicht zahlreich genug und die Differenzen zwischen  $A_1$  und  $A_2$  zufälligerweise ziemlich gross, sodass man die Abweichungen von den früheren Werten ebenso gut auf Beobachtungsfehler schieben kann. Es wurde gefunden:

Tabelle 4.

Blende	$A_1$ mm	$A_2$ mm	Diff.	$A_{\text{Mittel, corr.}}$	$\alpha$ $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	$t$	Zahl der Trommelleinstellungen	$\alpha_{18}$ $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
3 mm	1,2263	1,2326	5,1‰	1,2257	7,592	17,1°	10	7,577
3	1,2246	1,2322	6,2	1,2247	7,575	16,0	10	7,540

Mittel 7,558

Die hier gefundenen Werte der Oberflächenspannung des Wassers bei 18° schwanken also zwischen 7,476 und 7,577, d. h. um 1,3 Proc. Man bemerkt ferner, dass im allgemeinen bei den grösseren Werten die Uebereinstimmung zwischen  $A_1$  und  $A_2$  schlechter ist, sodass diese als weniger sicher gelten können. Es wäre denkbar, dass bei den grösseren Werten die Oberfläche reiner gewesen sei, und deshalb infolge ihrer grösseren Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen leichter Schwankungen der Oberflächenspannung aufgetreten seien. Diese hätten sich aber gleichmässig in  $A_1$  und  $A_2$  bemerkbar machen müssen, da dieselben fast gleichzeitig gemessen wurden. Die schlechtere Uebereinstimmung der grösseren  $A$  scheint daher mehr Zufall zu sein. Man darf auch die mehr oder



weniger gute Uebereinstimmung zwischen  $A_i$  und  $A_a$  als Kriterium der Genauigkeit nicht überschätzen, da, wenn die auf p. 459 gegebene Erklärung der Differenzen  $A_i - A_a$  richtig ist, die Einstellungsfehler der beiden  $\delta$  ebenso wohl gleichen wie entgegengesetzten Sinn haben können. Im ersten Fall wird die Differenz  $A_i - A_a$  klein, der Mittelwert  $A$  aber möglicherweise falscher als wenn die Fehler entgegengesetzten Sinn haben, wobei die Differenz im allgemeinen grösser ist. Systematische Fehler der Art, dass man mit dem einen Fadensystem stets grössere Werte erhält als mit dem anderen, sind nicht vorhanden, wie man sich leicht überzeugt. Ich benutze daher bei der Bildung des Mittelwertes aus sämtlichen Beobachtungen auch diejenigen, für welche  $A_i - A_a$  gross ist, mit demselben Gewicht wie die übrigen. Unter Berücksichtigung der Sorgfalt mit welcher für Reinheit der Oberfläche gesorgt wurde und der Anzahl der Beobachtungen gebe ich den Mittelwerten der Tab. 2 bis 4 die Gewichte 3, 3, 1 und finde so als Wert der Oberflächenspannung des Wassers bei 18° C.

$$\begin{aligned} \alpha_{18} &= 7,520 \frac{\text{mg-Gew.}}{\text{mm}} \\ &= 73,77 \frac{\text{Dyner}}{\text{cm}}. \end{aligned}$$

Die Zusammenfassung der verschiedenen Resultate zum Mittel ist allerdings nur dann zulässig, wenn man annimmt, dass die Abweichungen der einzelnen Werte voneinander lediglich auf Beobachtungsfehlern und nicht auf verschiedener Beschaffenheit der Oberfläche beruhen. Die Grösse der Abweichungen vom Mittelwert, welche im Maximum 0,057 mg/mm = 7,5 Promille beträgt, meist aber weit kleiner ist, steht dieser Annahme nicht entgegen, da, wie ich p. 458 gezeigt habe, die Unsicherheit in der Bestimmung der Beugungswinkel etwas über 1 Promille beträgt; dazu kommt noch ein möglicher Fehler des Einfallswinkels, der etwa 0,5 Promille der Wellenlänge ausmacht, sodass, da der Fehler in  $\alpha$  dreimal so gross wird, die beobachteten Differenzen auf diese Weise vollständig erklärt werden können. Auch sind noch Fehler in der Temperaturmessung zu berücksichtigen, die einige Zehntel Promille Unsicherheit bewirken können. Den durch fehlerhafte Bestimmung der Schwingungszahl in  $\alpha$  bewirkten Fehler schätze ich im un-

günstigsten Falle auf etwa 1 Promille. Man ist daher jedenfalls nicht zu der Annahme genötigt, dass die Oberflächenspannung bei verschiedenen Beobachtungsreihen nicht dieselbe gewesen sei.

Der gefundene Wert gilt übrigens für Wasser in Berührung mit feuchter Luft bei Atmosphärendruck. Allerdings muss ich hinzufügen, für Luft wie sie im Laboratorium zu finden ist. Ich bin nicht ganz sicher, dass sie so vollkommen frei von Dämpfen gewesen ist, dass deren Einfluss ganz unmerklich gewesen wäre. In der Nähe befand sich ein Chemikalienschrank, von dem jedenfalls Dämpfe ausgingen, und der Fussboden war an einer Stelle von verschüttetem Petroleum durchtränkt. Wenn aber diese sicherlich ausserordentlich kleinen Mengen, die durch den Geruch nur in nächster Nähe wahrgenommen werden konnten, die Oberflächenspannung sehr stark verändert hätten, so würde man gleich nach Herstellung der Oberfläche andere Werte haben finden müssen. Die erste, etwa eine halbe Minute nach Erzeugung der Oberfläche gemachte Beobachtung liefert aber genau den gleichen Wert wie die späteren. In dieser kurzen Zeit hätte also soviel Dampf hindurchdiffundiren müssen, dass der Endwert erreicht wurde. Liess man eine grössere Wassermenge über den Rand des Gefässes überfliessen, sodass immer frische Oberflächen entstanden, auf denen sich die Dämpfe niederschlagen konnten, so musste, wenn die Luft nicht sehr stark mit Dämpfen beladen war oder die Diffusion ausserordentlich schnell vor sich ging, die Luft in der Nähe der Oberfläche an Dämpfen ärmer werden. Es war aber nicht zu erkennen, dass in diesem Falle, wo die Erreichung des Endwertes länger hätte dauern müssen, die erste Ablesung andere Werte gab als die späteren. Daher ist es wohl möglich, dass die Verunreinigung der Luft trotz der geschilderten ungünstigen Umstände doch nicht sehr bedeutend gewesen ist. Aber ich bin nicht im Stande mit Sicherheit zwischen den beiden Annahmen zu unterscheiden, wenn ich auch aus den angeführten Gründen mehr der letzteren zuneige.

Der Wert 7,52 stimmt gut mit denen überein, welche andere Beobachter ebenfalls nach der Methode der Capillarwellen gefunden haben: Lord Rayleigh<sup>1)</sup> 7,503 bis 7,564

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 30. p. 395. 1890.

bei  $18^\circ$ , Matthiessen<sup>1)</sup> 7,4 bei Temperaturen zwischen  $15^\circ$  und  $20^\circ$ , Grunmach<sup>2)</sup> 7,50 bei ca.  $20^\circ$  als vorläufigen Wert, der möglicherweise noch eine kleine Aenderung erfahren kann. Die Beobachtungen von Michie Smith<sup>3)</sup> kommen wegen ihrer geringen inneren Uebereinstimmung als ganz unsicher nicht in Betracht ( $\alpha$  grösser als 8,5). Dagegen hat Dorsey<sup>4)</sup> als Mittelwert einer Reihe sorgfältig gemachter und gut übereinstimmender Beobachtungen 7,466 bei  $18^\circ$  (73,24 Dynen/cm). Er benutzte eine horizontal liegende elektromagnetisch erregte Stimmgabel mit 63 Schwingungen pro Secunde, an deren einer Zinke eine ebene Glasplatte so befestigt war, dass sie vertical stand, und bei den Schwingungen durch die Flüssigkeitsoberfläche auf- und niederwippte. Die entstehenden ebenen Wellen wurden im gleichen Tacte intermittierend beleuchtet, erschienen dabei ruhend und wurden mit einer Teilmaschine ausgemessen. Bei ihm wie bei Grunmach und Rayleigh ist die Bestimmung der Oberflächenspannung der Hauptzweck, während Matthiessen die Thomson'sche Wellentheorie experimentell geprüft und nur nebenbei die Capillarconstante berechnet hat, ohne die Genauigkeit der Messung anzugeben. Er maass mit einem Stangenzirkel den Abstand zweier weit auseinander liegenden Knotenlinien der von zwei Spitzen ausgehenden interferirenden Wellen. Rayleigh benutzte ebene Wellen, wie nach ihm Dorsey und maass, ebenfalls mit einem Stangenzirkel, die durch intermittirendes Licht entstehenden Augenblicksbilder. Die Schwingungszahlen seiner Stimmgabeln sind 42 und 128 pro Secunde.

Ein Vergleich dieser Werte mit den nach anderen Methoden gefundenen zeigt, dass dieselben etwa in der Mitte zwischen den grössten und kleinsten liegen. Man findet eine sehr umfangreiche und nahezu vollständige Zusammenstellung aller überhaupt ausgeführten Bestimmungen der Oberflächenspannung des Wassers bis zum Jahre 1892 mit Literatur-

1) L. Matthiessen, Wied. Ann. 38. p. 118. 1889.

2) L. Grunmach, Ann. d. Phys. 3. p. 660. 1900.

3) Michie Smith, Beibl. 15. p. 259. 1891; Proc. Roy. Soc. Edinb. 17. p. 120. 1890.

4) N. E. Dorsey, Phil. Mag. (5) 44. p. 369. 1898.

nachweisen bei Weinberg<sup>1)</sup>. Eine kleine Uebersichtstabelle der wesentlich in Betracht kommenden Resultate giebt Quincke<sup>2)</sup> in einer Arbeit vom Jahre 1894, in welcher er nach der Methode der Steighöhen für  $\alpha_{18}$  Werte zwischen 7,258 und 7,846 findet. Als Mittelwert der mitgetheilten 36 Beobachtungen mit Röhren aus verschiedenen Glassorten würde sich  $\alpha_{18} = 7,496$  mg/mm ergeben; Quincke hält jedoch die grösseren Werte für richtiger, weil sich (besonders bei der Methode der flachen Luftblasen) deutlich eine zeitliche Abnahme der Oberflächenspannung gezeigt hat, die man möglicherweise auf eine allmähliche Verunreinigung der Oberfläche durch Auflösung von Glassubstanzen oder ähnliches zurückführen kann, da es ja seit langem bekannt ist, dass fremde Substanzen, die sich an der Oberfläche ausbreiten, die Spannung derselben vermindern müssen. Er will dadurch auch die Thatsache erklären, dass seine Beobachtungen an engen Capillarröhren kleinere Werte geben als an weiten, und dass bei letzteren die Steighöhe anfangs grösser ist und langsam abnimmt, während sie bei den engeren constant bleibt. Da bei kleinem Röhrendurchmesser die Flüssigkeitsoberfläche im Verhältnis zur Grösse der Randlinie kleiner ist als bei grossem Durchmesser, so müsste sich allerdings im ersten Falle der geschilderte Einfluss stärker geltend machen, da die fremde Oberflächenschicht schneller eine grössere Dicke erreichen kann. Es ist allerdings der Einwand möglich, dass die Röhrenweiten nicht so verschieden seien (die kleinste war 0,30, die grösste 1,57 mm), um so bedeutende Unterschiede im Verhalten zu erklären. Auch müsste man, wie Quincke selbst auf p. 16 der angeführten Arbeit hervorhebt, annehmen, dass gewisse schwerlösliche Glassorten grösseren Einfluss haben als leichter lösliche.

Andere Beobachter, wie z. B. Volkmann<sup>3)</sup>, glauben einen Einfluss der Röhrenweite und der Glassorte bestreiten zu müssen, und es hat sich seinerzeit eine ziemlich heftige Polemik erhoben, die aber noch nicht dazu geführt hat, dass

1) B. Weinberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 10. p. 50. 1892.

2) G. Quincke, Wied. Ann. 52. p. 1. 1894.

3) P. Volkmann, Wied. Ann. 53. p. 653. 1894. Ferner Wied. Ann. 17. p. 363. 1882; 56. p. 483. 1895; 66. p. 194. 1898.

allgemein die eine oder die andere Ansicht als richtig anerkannt wird. Volkmann<sup>1)</sup> giebt eine Reihe gut miteinander übereinstimmender Steighöhenbeobachtungen mit Gläseröhren, die theils mit Alkalien und Säuren gereinigt, theils nach der Quincke'schen Methode frisch vor der Gebläselampe ausgezogen wurden. Als Mittelwert giebt er an 7,440 bei 17,5°, die einzelnen Beobachtungen variiren nur sehr wenig. Von anderen Arbeiten, die noch nicht in der Quincke'schen Tabelle enthalten sind, wären zu nennen eine Arbeit von M. Cantor<sup>2)</sup>, der mit einem Adhäsionsring aus Nickel 7,376 bei nicht näher bezeichneter Temperatur und durch Messung des Maximaldruckes einer capillaren Oberfläche 7,63 bei 20° erhält. Ferner M. Mayer<sup>3)</sup>, der leichte Metallringe auf Wasser schwimmen lässt und aus dem Gewicht, welches dieselben zum Durchbrechen der Oberfläche haben müssen, den Wert 8,09 bei 0° findet. Sehr klein ist der Wert 7,305, den Sieg<sup>4)</sup> nach der Quincke'schen Methode der flachen Luftblasen erhalten hat (Messung des Höhenunterschiedes von Kuppe und Bauch grosser Luftblasen, die unter ebenen oder schwach gekrümmten Glasplatten in Wasser erzeugt werden). Lohnstein<sup>5)</sup> hat nach einer der vorigen verwandten Methode (Gestalt eines Flüssigkeitsmeniscus in scharfrandigen Metallcylindern) 7,54 bei 15° bestimmt. Mit einem aräometerartigen Instrument bekam er bedeutend grössere Werte. Sentis<sup>6)</sup> findet mit einer der Steighöhenmethode ähnlichen aus einer Versuchsreihe bei 25,4° Werte zwischen 7,486 und 7,557, im Mittel 7,525; aus anderen Reihen ergeben sich ähnliche Werte. (Angegeben ist nicht  $\alpha$ , sondern die spezifische Cohäsion  $\alpha^2 = 2\alpha/\sigma$ ).

In Tab. 5 gebe ich eine Zusammenstellung der verschiedenen Werte, die im wesentlichen die Quincke'sche Tabelle

1) P. Volkmann, l. c.

2) M. Cantor, Wied. Ann. 47. p. 408. 1892.

3) M. Mayer, Sill. Amer. Journ. of Science (4) 3. p. 253. 1897; Nature 56. p. 21. 1897; Beibl. 21. p. 946. 1897.

4) Sieg, Inaug. Dissert. 8°. Berlin 1887. Vgl. hierzu und zum folgenden G. Quincke, Wied. Ann. 61. p. 267. 1897.

5) Lohnstein, Wied. Ann. 53. p. 1073. 1894.

6) Sentis, Journ. de phys. (2) 6. p. 571. 1887.

Tabelle 5.

Oberflächenspannung des Wassers bei 18° gegen Luft von Atmosphärendruck.

Beobachter	Methode	Grenz- werte	$\alpha_{18}$ $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$ Mittel- wert	Nach Quincke
1868 Quincke <sup>1)</sup>	Steighöhe an vertic. Planglas	—	—	8,375
1870 „ <sup>2)</sup>	Luftblasen	8,023—9,043	8,376	—
1870 „ <sup>3)</sup>	ber. von Worthington	7,238—7,651	7,466*	—
1877 „ <sup>4)</sup>	„	—	—	7,881—8,415
1887 Timberg <sup>5)</sup>	„	—	—	7,878
1897 Sieg <sup>6)</sup>	„	—	7,305	—
1901 Lohnstein <sup>7)</sup>	Flüssigkeitsmeniscus in Cylinder	7,270—7,690	7,490	—
1870 Quincke <sup>8)</sup>	Steighöhe in Capillarrohr	—	7,205	7,295 (bei 16,2°)
1877 „ <sup>9)</sup>	„ „ „	—	—	7,35
1894 „ <sup>10)</sup>	„ „ „	7,258—7,816	7,496**	7,746—7,846
1892 Volkmann <sup>11)</sup>	„ „ „	—	—	7,46
1894 „ <sup>12)</sup>	„ „ „	—	7,410	—
1895 „ <sup>13)</sup>	„ „ „	—	7,440	—
1896 „ <sup>14)</sup>	„ „ „	7,445—7,452	7,449	—
1893 Magie <sup>15)</sup>	Steighöhe u. Oberflächenkrümm.	6,820—7,620	7,234	7,234
1897 Sentis <sup>16)</sup>	Steighöhe und Druck	7,486—7,557	7,525	—

\* Mittelwert aus drei Beobachtungen. Bei Benutzung von sechs Beobachtungen würde  $\alpha = 7,666$  sein.

\*\* Die Werte nehmen mit dem Röhrendurchmesser zu. Daher kann es zweifelhaft sein, ob man sie zu einem Mittelwert vereinigen darf.

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 135. p. 640. 1868.

2) l. c. 139. p. 12. 1870.

3) A. M. Worthington, Phil. Mag. (5) 20. p. 57. 1885.

4) G. Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 371. 1877.

5) G. Timberg, Wied. Ann. 30. p. 558. 1887.

6) E. Sieg, Inaug.-Diss. Berlin 1887.

7) Th. Lohnstein, Wied. Ann. 53. p. 1073. 1894.

8) G. Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 9 u. 10. 1870.

9) l. c. 160. p. 371. 1877.

10) G. Quincke, Wied. Ann. 52. p. 14 u. 15. 1894.

11) P. Volkmann, Wied. Ann. 17. p. 363. 1882.

12) l. c. 53. p. 653 u. 654. 1894.

13) l. c. 56. p. 483. 1895.

14) l. c. 66. p. 200—204. 1898.

15) W. F. Magie, Wied. Ann. 25. p. 430. 1885.

16) H. Sentis, Journ. de phys. (2) 6. p. 571. 1887.

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Beobachter	Methode	Grenzwerte	$\alpha_{10}$ $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$ Mittelwert	Nach Quinke
1892 Cantor <sup>1)</sup>	Tropfendruck	—	7,655	—
1900 Nansen <sup>2)</sup>	Cohäsionswaage	7,5*	—	—
1901 R. Weber <sup>3)</sup>	"	7,87*	—	—
1863 Wilhelmy <sup>4)</sup>	Verticale Adhäsionsplatte	—	—	7,945
1887 Timberg <sup>5)</sup>	Adhäsionsring aus Platin	—	—	7,831
1892 Weinberg <sup>6)</sup>	" " Kupfer	—	—	7,83
1892 Cantor <sup>7)</sup>	" " Nickel	—	7,376**	—
1898 Proctor Hall <sup>8)</sup>	Glasrahmen	7,371—7,520	7,438 †	7,437
1897 M. Mayer <sup>9)</sup>	Schwimmende Ringe	—	7,77 ††	—
1879 Lord Rayleigh <sup>10)</sup>	Schwingende Strahlen	—	—	7,35
1887 Lenard <sup>11)</sup>	" Tropfen	7,141—7,905	7,403 (ca. 16°)	7,5—7,8
1889 Matthiessen <sup>12)</sup>	Capillarwellen	—	7,4 (bei 16—20°)	—
1890 Lord Rayleigh <sup>13)</sup>	"	7,503—7,564	7,536	7,543—7,6
1898 Dorsey <sup>14)</sup>	"	7,417—7,481	7,466	—
1900 Grunmach <sup>15)</sup>	"	—	7,5 (ca. 20°)	—
1901 Kalähne	"	7,476—7,577	7,520	—

\* Grösster Wert, der erhalten wurde.

\*\* Temperatur nicht angegeben.

† Mittelwert aus zehn Messungen auf p. 410.

†† Aus dem Wert 8,09 für 0° umgerechnet. In den Beibl. steht 7,72 ohne Temperaturangabe.

1) M. Cantor, Wied. Ann. 47. p. 420. 1892.

2) F. Nansen, The Norwegian North Polar Expedition 1893—1896. Scientific results 10. p. 61. 1900.

3) R. H. Weber, Ann. d. Phys. 4. p. 718. 1901.

4) L. Wilhelmy, Pogg. Ann. 119. p. 186. 1863.

5) G. Timberg, Wied. Ann. 30. p. 558. 1887.

6) B. Weinberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 10. p. 48 u. 49. 1892.

7) M. Cantor, Wied. Ann. 47. p. 408. 1892.

8) Proctor Hall, Phil. Mag. (5) 36. p. 410. 1893.

9) M. Mayer, Sill. Journ. (4) 3. p. 253. 1897; Nature 56. p. 21. 1897; Beibl. 21. p. 946. 1897.

10) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 29. p. 72. 1879; A. M. Worthington, Phil. Mag. (5) 20. p. 66. 1885.

11) P. Lenard, Wied. Ann. 30. p. 232. 1887.

12) L. Matthiessen, Wied. Ann. 38. p. 118. 1889.

13) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 30. p. 395. 1890.

14) N. E. Dorsey, Phil. Mag. (5) 44. p. 369. 1898.

15) L. Grunmach, Ann. d. Phys. 3. p. 666. 1900.



in etwas erweiterter Form und anderer Anordnung ist. Die letzte Columnne enthält die Zahlen der Quincke'schen Tabelle, während in der dritten die grössten und kleinsten von dem betreffenden Beobachter gefundenen Werte stehen. In der vierten Columnne sind die Mittelwerte angegeben, die ich, wenn nötig, selbst berechnet habe. Man kann gegen diese Berechnung den Einwand erheben, dass sie einseitig nur die etwaigen Beobachtungsfehler berücksichtigt aber keine Rücksicht darauf nimmt, dass möglicherweise die Oberflächenspannung verschieden gewesen ist und die einzelnen Beobachtungen daher nicht vergleichbar sind. Es lässt sich leider nicht überall mit hinreichender Sicherheit feststellen, ob die Abweichungen noch in den Bereich der Beobachtungsfehler fallen oder nicht. Ich habe daher, wo mir die Berechtigung obiger Berechnungsweise zweifelhaft schien, dies in einer Anmerkung hervorgehoben. In der Quincke'schen Tabelle (letzte Columnne der Tab. 5) ist auf die Beobachtungsfehler weniger Rücksicht genommen und wesentlich der Einfluss der mehr oder minder grossen Reinheit der Oberfläche als maassgebend betrachtet. Die beiden Zusammenstellungen stehen also in einem gewissen Gegensatz und ergänzen einander somit. Um Missverständnissen vorzubeugen, bemerke ich noch, dass, wo in der Quincke'schen Tabelle zwei Werte in einer Horizontalreihe angegeben sind, diese nicht die grössten und kleinsten Werte des betreffenden Beobachters, sondern die nach Quincke's Ansicht genauesten und zuverlässigsten sind. Alle Werte sind, soweit es nötig und möglich war, mit Hülfe des Timberg'schen Temperaturcoefficienten (0,002208) auf  $18^{\circ}\text{C.}$  umgerechnet, die Dichte des Wassers ist den Tabellen in Kohlrausch's Leitfaden der praktischen Physik entnommen, und die Beschleunigung  $g$  bei der Umrechnung der in Dynen/cm gegebenen Werte gleich  $981\text{ cm/sec}^2$  angenommen. Um die Uebersicht zu erleichtern, sind ferner die Beobachtungen möglichst nach den Methoden zusammengestellt.

Diese Zusammenstellung macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit, doch sind wenigstens die neueren Arbeiten, soweit sie mir bekannt geworden sind, ziemlich alle darin vertreten. Weggelassen ist aus dem schon früher (p. 464) angegebenen Grunde der Wert von Michie Smith (ca. 8,7 mit Capillar-

wellen) und eine Angabe von Piccard<sup>1)</sup>, der mit schwingenden Strahlen den Wert 10 gefunden hat. Ich habe ferner dem Quincke'schen nach der Methode der flachen Luftblasen gefundenen Wert, der wegen seiner Grösse so vielfach angegriffen worden ist, zum Vergleich die Berechnung von Worthington beigelegt; bemerke jedoch, dass derselbe nur drei Beobachtungen benutzt hat, während die vier anderen wegen zu grosser Correctionen bei der Bildung des Mittels weggelassen wurden. Sonst würde  $\alpha$  grösser ausfallen, wenn auch noch kleiner als Quincke angiebt.

Die einzelnen Werte schwanken stark und auch die Mittelwerte, die unter der Annahme berechnet sind, dass nur die Beobachtungsfehler diese Schwankungen veranlassen, weichen voneinander zum Teil noch erheblich ab. Gut ist die Uebereinstimmung nur bei den Beobachtungen nach der Methode der Capillarwellen, welche einen Wert von etwa 7,5 mg/mm zum Mittel haben. Geht man aber die anderen Beobachtungen durch, so findet man, dass auch bei ihnen sehr häufig dieser Wert anzutreffen ist, z. B. zeigen auch die Steighöhenbeobachtungen Quincke's vom Jahre 1894 zahlreiche Werte, die in der Nähe von 7,5 liegen. Man kann daher wohl auf die Vermutung kommen, dass diesem Werte eine bestimmte Bedeutung zukommt, und zwar auch dann, wenn man die Richtigkeit der von manchen Beobachtern gefundenen grösseren Werte anerkennt und sie nicht allein durch Beobachtungsfehler erklären will. Es kann nämlich sein, dass die Luft eine Einwirkung auf die Oberfläche ausübt, durch welche die Spannung vermindert wird, und da eine gewisse Zeit nötig ist, bis der Gleichgewichtszustand erreicht wird, so müssen unmittelbar nach Herstellung einer frischen Oberfläche grössere Werte gefunden werden als später, was mit den Beobachtungen Quincke's in Einklang sein würde. Der Wert 7,5 würde dann dem Gleichgewichtszustand entsprechen, der übrigens sehr schnell erreicht werden muss. Man kann natürlich in diesem Falle nicht mehr von einer Verunreinigung der Oberfläche reden, da ja die Beschaffenheit derselben in dem angenommenen Gleichgewichtszustande durch die absichtlich herbeigeführten

1) J. Piccard, Beibl. 16. p. 59. 1892.

Bedingungen gegeben und in der Definition mit enthalten sein würde. Mir erscheint diese Erklärung wenigstens nicht unmöglich und jedenfalls wahrscheinlicher als die Annahme, dass zufällige Verunreinigungen bei so vielen unabhängigen und unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Messungen gerade dieselbe Oberflächenbeschaffenheit erzeugt haben sollten. Mangels eigener Erfahrung kann ich jedoch ein bestimmtes Urteil hierüber nicht abgeben, nur möchte ich darauf hinweisen, dass bei Quecksilber, dessen Capillarconstante ebenso umstritten ist wie die des Wassers, eine Einwirkung der geschilderten Art von Seiten des umgebenden Gases jetzt sichergestellt zu sein scheint.

b) Oberflächenspannung des Quecksilbers.

Die Beobachtungen mit Quecksilber wurden in derselben Weise ausgeführt wie mit Wasser, doch ist ihre Anzahl bei weitem nicht so gross. Ich habe mich mehr darauf beschränkt, hier die Anwendbarkeit der Methode zu prüfen, da es sich sehr bald zeigte, dass bei der überaus grossen Empfindlichkeit der Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen äussere Einflüsse die Erzielung besserer Resultate unter den ungünstigen Arbeitsbedingungen mit unverhältnismässiger Mühe verbunden gewesen wäre. Auch ist das Arbeiten mit den grossen Quecksilbermengen, welche die Methode erfordert, nicht angenehm.

Ich benutzte destillirtes Quecksilber, das durch längeres Stehen über Säure und Ausschütteln mit derselben sowie Filtriren durch destillirtes Wasser gereinigt und unter Erwärmen getrocknet worden war. Dasselbe befand sich in bedeckten Porzellangefässen und wurde vor den Messungen mit einem Trichter in feinem Strahle in die Schale hineingelassen, wo es nach Belieben auch zum Ueberfliessen gebracht werden konnte. Wahrscheinlich wurde nicht der höchste Grad der Reinheit erreicht, Versuche über die Ausbreitung von Wasser auf der Oberfläche des Quecksilbers habe ich nicht gemacht. Die Beobachtungen ergaben, dass die Oberflächenspannung gegen Luft ziemlich schnell mit der Zeit abnimmt, eine Erscheinung, die bereits bekannt ist. Der grösste Wert, den ich beobachten konnte, war 44,00 mg/mm bei 18° C.; derselbe sank in

30 Minuten bis auf 42,69. Wahrscheinlich ist dies aber noch nicht der Endwert, wenn man von einem solchen überhaupt sprechen kann, da sich bei Gegenwart von feuchter Luft allmählich Oxyd bildet, welches die Oberflächenspannung immer mehr herabdrückt. Ebenso wenig ist natürlich 44,0 der Anfangswert, d. h. der Wert, den eine reine Oberfläche im Augenblick des Entstehens besitzt. Bei einer anderen Reihe, bei welcher die erste Beobachtung nicht sofort nach dem Einfüllen, das allerdings auch etwa 20 Minuten dauerte, gemacht wurde, ergab sich 42,17 und nach einer halben Stunde 40,75 mg/mm. Als einmal das Quecksilber mehrere Stunden gestanden hatte, war die Spannung auf 37,57 gesunken, während sie etwa 35 Minuten früher 38,42 mg/mm betragen hatte. Ich teile in Tab. 6 bis 8 die bezüglichlichen Resultate ausführlicher mit. Die Beugungswinkel wurden wie früher aus je 5 Einstellungen gefunden und aus jedem die Wellenlänge  $\lambda_i$  bez.  $\lambda_a$  berechnet. Da jeder Einstellungssatz etwa 10 Minuten dauert, so liegen die Zeiten, zu denen die gemessenen Werte der  $\lambda$  und  $\alpha$  gehören, immer je 10 Minuten auseinander, die Zeit 0 ist die Zeit der ersten Beobachtung. Die Einrichtung der Tabellen ist im übrigen die früher beschriebene

Tabelle 6.

Quecksilber in Glasschale;  $t = 18^\circ$ .

Zeit	$\lambda_i$ mm	$\lambda_a$ mm	Diff.	$\lambda_{\text{Mittel, corr.}}$	$\alpha \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
0 Min.	0,9110	0,9168	6,8 $\frac{0}{100}$	0,9112	42,17
10 "	0,9067	0,9103	4,2	0,9058	41,52
20 "	0,9042	0,9080	4,2	0,9033	41,08
30 "	0,9000	0,9073	8,2	0,9009	40,75
					1,42

Tabelle 7.

Quecksilber in Glasschale;  $t = 17,9^\circ$ .

Zeit	$\lambda_i$ mm	$\lambda_a$ mm	Diff.	$\lambda_{\text{Mittel, corr.}}$	$\alpha \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
0 Min.	0,9248	0,9294	5,5 $\frac{0}{100}$	0,9241	44,01
10 "	0,9230	0,9251	2,3	0,9213	43,60
20 "	0,9175	0,9200	2,7	0,9160	42,85
30 "	0,9160	0,9193	3,6	0,9149	42,69
					1,32

Tabelle 8.

Quecksilber in Glasschale nach  $2\frac{1}{2}$  stündigem Stehen.

	$A_i$ mm	$A_a$ mm	Diff.	$A_{\text{Mittel, corr.}}$	$\alpha \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
	0,8876	0,8827	5,6 ‰	0,8826	38,42
35 Min. } später }	0,8787	0,8805	2,0	0,8770	37,57

In Tab. 8 sind  $A_i$  und  $A_a$  aus Mittelwerten mehrerer Beugungswinkel berechnet, die sich nur wenig voneinander unterscheiden. Auffallend sind in Tab. 6 und 7 die grossen Differenzen zwischen  $A_i$  und  $A_a$ , welche die früher bei Wasser gefundenen zum Teil weit übersteigen. Erklärlich werden dieselben jedoch, wenn man bedenkt, dass jene Werte aus mehr Beobachtungen abgeleitet waren, und dass ferner die Beugungswinkel, welche beim Quecksilber benutzt wurden, kleiner waren (etwa  $18'$  gegen  $20'$  bei Wasser). Ich habe nämlich hier die Bilder 1. Ordnung gemessen, weil merkwürdigerweise — offenbar wegen der Form der Wellen — die Bilder 2. Ordnung ziemlich lichtschwach waren. Infolge dessen sind die Messungen unsicherer. Sehr auffallend und ohne Erklärung ist aber die Thatsache, dass mit Ausnahme der Werte in der ersten Reihe von Tab. 8 immer  $A_a$  grösser als  $A_i$  gefunden worden ist. Da wegen der Kleinheit der Winkel sicher die Strahlen von allen Punkten der vom Lichte getroffenen Gitterpartie ins Fernrohr gelangen, so kann nicht eine mangelhafte Justirung, bei der das Lichtbündel nicht genau die Mitte des Wellensystems getroffen hätte, die Ursache sein. Will man nicht annehmen, dass hier ein blosser Zufall vorliegt, so kann man daran denken, dass die Mikrometerschrauben an dieser Stelle fehlerhaft sind. Ich habe jedoch die Nachprüfung unterlassen, weil es bei der grossen Veränderlichkeit der Werte von  $\alpha$  doch zwecklos schien, dieselben absolut noch genauer zu bestimmen. Für die Winkel, welche bei Wasser gemessen wurden, sind übrigens, wie ich hier bemerke, keine derartigen Fehler vorhanden.

In der letzten Columnne der drei Tabellen sind die Differenzen der nacheinander bestimmten  $\alpha$  angegeben. Es folgt daraus, wenn man constante Aenderungsgeschwindigkeit voraussetzt, im Mittel eine Abnahme von  $1,35:30 = 0,045$  mg/mm in der Minute nach den Tab. 6 und 7, dagegen  $0,85:35 = 0,024$  pro Minute nach Tab. 8. Die Aenderungsgeschwindigkeit nimmt

also, wie man es ja erwarten muss, mit der Zeit ab. Sehr genau sind diese Zahlen natürlich nicht, sie sind auch von geringem Wert, da man die Ursachen der Abnahme  $\alpha$  im vorliegenden Fall nicht mit Sicherheit angeben kann. Es kann lediglich Condensation von Luft auf der Quecksilberoberfläche sein, oder auch Oxydbildung wegen des Feuchtigkeitsgehaltes, es können aber auch die in der Luft enthaltenen Dämpfe sein, von denen ich schon früher gesprochen habe, welche sich allmählich auf dem Quecksilber niederschlagen und die Spannung verkleinern. Ebenso wenig kann ich bestimmt sagen, weswegen ich keine grösseren Werte als 44,0 gefunden habe. Denn dass die Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen Luft grösser sein kann — wenigstens bei frischen Oberflächen —, scheint durch neuere Arbeiten in Uebereinstimmung mit Quincke's früheren Resultaten sichergestellt zu sein. Quincke<sup>1)</sup> hat nach der Steighöhenmethode Werte zwischen 52,25 und 56,43 gefunden und giebt als Mittel derselben 55,78 mg/mm an. In einer späteren Arbeit<sup>2)</sup> giebt derselbe eine Zusammenstellung der bis dahin von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werte. Dieselben schwanken danach, wenn man absieht von denjenigen, welche nach der unzuverlässigen Methode der fallenden Tropfen oder an Oberflächen erhalten wurden, die sehr lange der Luft ausgesetzt waren, zwischen 44 und 56 mg/mm. Einen wertvollen Beitrag zur Erklärung dieser grossen Differenzen liefern zwei neuere im Zusammenhang miteinander ausgeführte Arbeiten von G. Meyer<sup>3)</sup> und J. Stöckle.<sup>4)</sup> Letzterer untersuchte nach einer schon früher von Helmholtz angegebenen Methode (Messung der Krümmung von Tropfenoberflächen durch Messung der Grösse des Spiegelbildes eines festen Objectes) die zeitliche Aenderung der Oberflächenspannung von Quecksilber im Vacuum und in verschiedenen Gasen und fand in allen Fällen eine Abnahme. Am schnellsten erfolgte dieselbe in Wasserstoff, am langsamsten in Stickstoff. Die nach einer Stunde erreichten Endwerte schwanken zwischen 43,7 (feuchte Luft) und 44,7 (Wasserstoff mit etwas

1) G. Quincke, Wied. Ann. 52. p. 19. 1894.

2) G. Quincke, Wied. Ann. 61. p. 277. 1897.

3) G. Meyer, Wied. Ann. 66. p. 523. 1898.

4) J. Stöckle, Wied. Ann. 66. p. 499. 1898.



trockener Luft). Die Anfangswerte, die natürlich von der Schnelligkeit der Beobachtung abhängen, liegen zwischen 48 und 50 mg/mm. Nur im Vacuum zeigte sich keine Abnahme, die Constante betrug 44,4 mg/mm, und es war ausserdem gleichgültig, welches Gas vorher den Apparat gefüllt hatte. Die Werte blieben ungeändert, auch wenn alle Stoffe, die Dämpfe abgeben konnten, wie Hahnfett, vermieden wurden. Auf Grund dieser Resultate führt Hr. Stöckle die zeitliche Abnahme der Oberflächenspannung auf die Verdichtung des umgebenden Gases an der Quecksilberoberfläche zurück. Es ist klar, dass bei einem solchen Verhalten des Quecksilbers diejenigen Methoden die grössten Werte liefern müssen, bei denen die Zeit zwischen Herstellung der Oberfläche und Beobachtung möglichst kurz gemacht werden kann. Die Arbeit von G. Meyer liefert den Beweis dafür, indem sich mit der Methode der schwingenden Strahlen, bei der die Oberfläche in jedem Augenblick erneuert wird, Werte zwischen 50 und 53 mg/mm ergeben. Auch die Quincke'sche Steighöhenmethode gestattet sehr schnell an frisch gebildeten Oberflächen zu messen, da beim Aufsteigen des Quecksilbers immer neue Teilchen emporkommen und so reine Oberflächen entstehen. Allerdings hat Lenard<sup>1)</sup> aus den Schwingungen fallender Tropfen kleinere Werte (47,10) erhalten, obwohl auch hier die Beobachtungen gleich nach Entstehung der Oberfläche erfolgten. Aber auch für Wasser ergab die Methode auffallend kleine Werte, wie Tab. 5 zeigt. Vielleicht spielen dabei also Ungenauigkeiten der Theorie (Vernachlässigung der Partialschwingungen etc.) eine Rolle, vielleicht war auch die Luft des Arbeitsraumes nicht ganz frei von Dämpfen.

Bei der Methode der Capillarwellen wird es wegen der grossen Oberfläche, die immer erst zur Ruhe kommen muss, bevor man beobachten kann, schwierig sein so grosse Werte zu finden, wie sie Quincke und G. Meyer haben. Allerdings hat Matthiessen<sup>2)</sup> 49,6 und Michie Smith<sup>3)</sup> 53,9 gefunden, doch sind die Beobachtungen beider nicht so genau, dass diese Werte als einwandfrei gelten könnten.

1) P. Lenard, Wied. Ann. 30. p. 238. 1887.

2) L. Matthiessen, l. c.

3) Michie Smith, l. c. Vgl. auch das früher bei Wasser über ihn Gesagte.



Grunmach<sup>1)</sup> giebt 40 mg/mm als denjenigen Wert an, welcher längere Zeit constant blieb. Bei Beobachtung an möglichst frischen Flächen findet er Werte bis zu 50 mg/mm aufwärts, welche denen von Quincke und G. Meyer schon nahe kommen.

#### **Zusammenfassung der Ergebnisse.**

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung, die ich hier noch einmal kurz zusammenfasse, sind demnach folgende:

1. Man kann die stehenden Capillarwellen auf Flüssigkeiten, welche durch Interferenz zweier fortschreitender Kreiswellensysteme gebildet werden, als ebene Reflexionsgitter benutzen und damit die Wellenlänge der Capillarwellen, welche gleich der Gitterconstante ist, sehr genau bestimmen. Bei richtiger Wahl der Versuchsbedingungen ist es leicht möglich eine Genauigkeit von 1 Promille zu erreichen.

2. Die Oberflächenspannung möglichst reiner Wasseroberflächen gegen feuchte Luft von Atmosphärendruck, welche aus der Länge und der Schwingungszahl der Wellen mit Hülfe der Thomson'schen Formel berechnet werden kann, wurde bei 18° C. im Mittel zu

$$\alpha_{18} = 7,520 \frac{\text{mg-Gew.}}{\text{mm}} = 73,77 \frac{\text{Dyner}}{\text{cm}}$$

gefunden.

3. Die Oberflächenspannung des Quecksilbers unter den gleichen Umständen hat sich in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Arbeiten als nicht constant ergeben; sie wird mit der Zeit kleiner. Der grösste Wert, den ich beobachten konnte, betrug 44,0 mg/mm bei 18° C.

Heidelberg, Physik. Inst. d. Univ., December 1901.

1) L. Grunmach, l. c.

(Eingegangen 12. December 1901.)

#### **14. Berichtigung; von F. Kiebits.**

In der Abhandlung „Resonanz elektrischer Schwingungen“, diese Annalen, Band 6, 1901, p. 751, Zeile 1 von unten, heisst es statt „verändert“ „unverändert“.

